JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 51.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des einundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(31. December 1894.)

Seite

A. Stavenhagen: Beiträge zur Kenntniss der Arsenite . . 1

R. v. Rothenburg: Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe 43

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXLVI. Ad. Claus: Zur Discussion über das isomere Diazobenzolkaliumsulfit 80

CXLVII. Alb. Edinger: Zur Kenntniss am Stickstoff geschwefelter aromatischer Amine 91

C. Serano: Ueber das Pyroantimonoxydhydrat 97

C. V. Schon: Ueber zwei neue Laboratoriumsapparate . . 100

W. J. Jorissen u. E. van de Stadt: Ueber die Bindungswärme des Krystallwassers von organischen Verbindungen 102

J. Walter: Einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung 107

A. Purgotti: Bemerkung zur Arbeit der Herren Curtius und Dedichen: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat“ 111

Drittes und viertes Heft.

(31. Januar 1895.)

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine (I. Mittheilung) 113

R. v. Rothenburg: Synthetische Versuche in der Pyridazolgruppe (II. Theil) 140

Derselbe: Isomeriefälle in der Pyrazolreihe 157

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. III. und IV. Abhandlung.

25. O. Trachmann: Die drei Mononitrobenzhydrazide 165

26. G. Schöfer und N. Schwann: Ueber einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe 180

M. Fileti: Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Antwort an Herrn V. Meyer 197

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLVIII. A. Edinger: Zur Kenntniss des Jodisochinolins 204

P. Kauschke: Einwirkung von Brom auf salicylsaures und benzoësaures Phenyl, benzoësaures o-, m- und p-Kresyl und benzoësaures Guajakol 210

Lord Rayleigh und W. Ramsay: Argon, ein neuer Gemengtheil der Atmosphäre 214

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(4. März 1895.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden. Mitgetheilt von E. v. Meyer.

I. P. W. Uhlmann: Ueber Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf Mononitrodiazobenzolsalze 217

N. Kurnakow: Ueber complexe Metallbasen (Fortsetzung) 234

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine (I. Mittheilung; Schluss) 257

R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene 285

J. Bertram und R. Kürsten: Ueber das Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers im Cassiaöl 316

O. Kym: Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine 325

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLIX. Ad. Claus: Zur Geschichte der Bibromsebacinsäure 336

CL. Ad. Claus: Zur sogenannten Tautomerie 338

G. Wendt: Zur quantitativen Bestimmung von Condensationsprodukten 344

A. Deninger: Ueber Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid 346

P. Tischendorf: Zur Kenntniss der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfon- und Sulfinsäuren 350

Achtes und neuntes Heft.

(4. April 1895.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren von Th. Curtius. V. Abhandlung.

27. Th. Curtius u. N. Schwann: Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid . . . 353

VI. Abhandlung.

28. H. A. Foersterling: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleïnsäureanhydrid 371

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLI. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Kyaphenins und einiger substituirter Benzonitrile 399

CLII. Ad. Claus u. Alfr. Ammelburg: Meta-ana-Dichlorchinolin. 415

C. Hell: Beiträge zur Kenntniss des Anethols 422

I. Mittheilung. C. Hell u. G. Gärttner: Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol 424

J. Troeger u. P. W. Uhlmann: Oxydationsversuche mit einigen durch die Einwirkung von o-, resp. p-Toluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhaltenen Derivaten . 435

W. Vaubel: Der Benzolkern. IV. 444

C. Schall: Zu einem Referat (Jahresber. 1890, S. 108) . 448

Zehntes und elftes Heft.

(6. Mai 1895.)

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

28. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine. VI. Abhandlung 449

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLIII. Ad. Claus u. Arn. Caroselli: Ortho-para-Dibromchinolin 477

CLIV. Ad. Claus u. F. Wolf: Ortho-ana-Dibromchinolin 490

M. Fileti u. G. Ponzio: Umwandlung der Ketone in α-Diketone 498

St. von Niementowski: Derivate des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls 510

R. Otto u. K. Mühle: Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits 517

R. v. Rothenburg: Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone 522

C. Haeussermann u. H. Teichmann: Zur Kenntniss der Diamidobenzoësäuren 526

R. Walther: Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen (1. Mittheilung) 528

R. Himmelbauer: Zur Kenntniss der Pyrazolonderivate. (Vorläufige Mittheilung) 532

Zwölftes Heft.

(6. Juni 1895.)

Al. Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloïdsubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe 533

St. von Niementowski: Synthesen von Chinazolinverbindungen 564

R. von Rothenburg: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese (Herrn F. Stolz zur Antwort) 572

Derselbe: Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Herrn L. Knorr zur Antwort) 574

Derselbe: Ueber chemische Aequivalenz 577

Derselbe: Zur Kenntniss der Phtaleïnschmelze 578

R. Walter: Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen (2. Mittheilung) 581

Eug. Bamberger: Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloïde (XXII. Mittheilung über Diazokörper) 585

K. Elbs u. K. Schmitz: Ueber die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone 591

Beiträge zur Kenntniss der Arsenite;

von

A. Stavenhagen.

Die arsenigsauren Salze oder Arsenite sind wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; die hierbei gewonnenen Resultate sind jedoch zum Theil recht unbefriedigend; die Beschreibung der angewandten Darstellungsweisen ist in den meisten Fällen so wenig ausführlich, dass es fast ganz unmöglich ist, darnach mit einem nur nennenswerthen Erfolge zu arbeiten. Erschien schon aus diesem Grunde eine nochmalige Prüfung der in der Literatur sehr zerstreut gegebenen Darstellungsweisen wünschenswerth, so musste dieser Wunsch noch wesentlich durch den Umstand erhöht werden, dass die letzten eingehenderen Arbeiten über diesen Gegenstand, speciell die über die Alkaliarsenite, nicht über das Jahr 1855 hinausreichten.

Simon[1]), Pasteur[2]), J. Stein[3]), Girard[4]) und Kühn[5]) beschäftigten sich eingehend mit der Erforschung und Darstellung der Arsenite. Obwohl diese Untersuchungen recht werthvolle Resultate lieferten und, soweit sie die Alkaliarsenite betrafen, für die Darstellung anderer Metallsalze als Ausgangspunkte dienten, sind gegen dieselben dennoch manche Einwendungen zu erheben und auch erhoben worden, z. B. macht James Stein über die Arbeiten von Pasteur und Filhol die Bemerkung: „Vor Kurzem haben Pasteur und Filhol eine Untersuchung über arsenigsaure Salze veröffentlicht,

[1]) Pogg. Ann. 40, 442.
[2]) Ann. Chem. 68, 309. [3]) Das. 74, 218.
[4]) Compt. rend. 34, 918; Ann. Chem. 84, 254, 88, 249.
[5]) Arch. Pharm. [2] 69, 267.

welche indessen über die Verbindung der alkalischen Erden mit arseniger Säure nur wenig Aufschluss giebt.

Die von mir untersuchten Salze sind grösstentheils von denen jener Chemiker verschieden" etc. Derartige Angaben sind sehr zahlreich in der Literatur vertreten, und es ist häufig schwierig, sich aus den widersprechenden und gegenseitig modificirenden Angaben zurecht zu finden.

Bei dem eigenthümlichen Zwitter-Charakter der arsenigen Säure, sich starken Säuren gegenüber als Base, (vergl. meine Abhandl. Z. f. angew. Chem. 1893, 283) starken Basen aber gegenüber als Säure zu verhalten, erscheint es erklärlich, dass die Darstellung und Untersuchung der mittleren Glieder, d. h. der Verbindungen mit schwachbasischen Metalloxyden, ganz besonderen Schwierigkeiten begegnen mussten. Fast sämmtliche arsenigsauren Salze werden durch verdünnte Säuren, die meisten schon durch Kohlensäure der Luft, sowie beim Erhitzen ganz oder theilweise zersetzt; ein weiterer Uebelstand für die Untersuchung besteht in der ziemlich leichten Oxydirbarkeit zu arsensauren Salzen.

Eine wässrige Lösung von arseniger Säure zeigt schwach saure Reaction. Durch die Existenz der betreffenden Arsenite ist die Annahme gerechtfertigt, dass in dieser Lösung sich ein im freien Zustande nicht bekanntes Säurehydrat von der Formel H_3AsO_3 bildet. Mit Zuhülfenahme der Analoga bei der Phosphorsäure lässt sich die Constitution dieser Säure vom Arsentrichlorid, das durch Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zerlegt wird, ableiten.

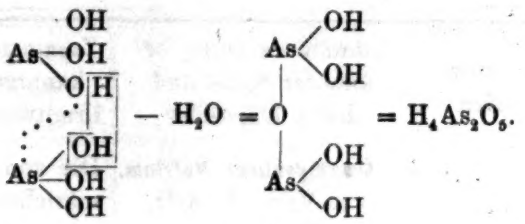
$$As\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} = 3HCl + As\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} = H_3AsO_3.$$

Durch Zerlegung des Arsentrichlorides mit 3 Mol. H_2O wird die orthoarsenige Säure erhalten.

Durch innere Anhydrisirung eines Moleküls ortho-Säure entsteht meta-Säure:

$$As\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} - H_2O = As\begin{matrix}OH\\\\O\end{matrix} = HAsO_2$$

und durch Wasserabspaltung und Bindung innerhalb zweier Moleküle ortho-Säure endlich die pyro-Säure



Einige diesen Hydraten entsprechende Salze sind bekannt, so bildet z. B. Calcium die Salze: $Ca_3(AsO_3)_2$; $Ca(AsO_2)_2$, $Ca_2As_2O_5$; die Salze der letzteren Reihe sind auch Diarsenite genannt worden.

Um die Uebersicht zu erleichtern, erschien es geeignet, die nun folgenden Untersuchungen so zu ordnen, dass die Salze der ortho-, meta- und pyro-Säure derartig abgehandelt werden, dass zunächst die älteren Darstellungsweisen angeführt werden. Daran schliessen sich dann die Erfahrungen, die der Verfasser mit jenen Darstellungsweisen machte, resp. die Modificationen, die ihm zur Erreichung besserer Resultate nothwendig erschienen.

Die folgende Tabelle soll einen Ueberblick über die vom Verfasser neu dargestellten, sowie über die bereits bekannten Salze geben.

Tabelle.

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	I. Arsenigsaures Kalium.	
a) ortho-Verb. K_3AsO_3	Simon, Pogg. Ann. 40, 442, beschreibt arsenigsaures Kalium, giebt aber keine Formeln an	
	b) meta-Verb. $KAsO_2$ (Pasteur)	Wurde vom Verfasser nicht rein erhalten
	c) pyro-Verb. $K_4As_2O_5$ (Pasteur)	c) $K_4As_2O_5 + 6H_2O$
	d) $K_2As_4O_7 + 2H_2O$ (Pasteur)	
	e) $K_4As_6O_{11} + 3H_2O$ Bloxam)	Verfasser konnte die Verbind. nicht darstellen

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	II. Arsenigsaures Natrium.	
a) ortho-Verb. Na_3AsO_3	b) m-Verb. $NaAsO_2$ (Pasteur)	Die von Pasteur beschriebene Zusammensetzung konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden
	c) $Na_2As_2O_5$ (Pasteur)	
	III. Arsenigsaures Ammonium.	
a) ortho-Verb. $(NH_4)_3AsO_3$ (?)	b) m-Verb. $(NH_4)AsO_2$ (Pasteur u. Luynes)	Zusammensetzung konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden
	c) p-Verb. $(NH_4)_2As_2O_5$ (Stein)	
	IV. Arsenigsaures Calcium	
	a) ortho-Verb. $Ca_3(AsO_3)_2$ (Kühn)	
	b) meta-Verb. $Ca(AsO_2)_2$ (Simon)	
	c) pyro-Verb. $Ca_2As_2O_5 + H_2O$ (Stein, Simon, Bloxam)	
	d) $Ca_3As_4O_9 + 3H_2O$ (Stein)	Wurde nicht erhalten
	V. Arsenigsaures Strontium.	
a) ortho-Verb. $Sr_3(AsO_3)_2$?	b) meta-Verb. $Sr(AsO_2)_2 + 4H_2O$ (Stein)	Wurde nicht rein erhalten
c) pyro-Verb. $Sr_2As_2O_5 + 2H_2O$		
	VI. Arsenigsaures Baryum.	
a) ortho-Verb. $Ba_3(AsO_3)_2$	b) meta-Verb. $Ba(AsO_2)_2$ (Filhol)	
	c) pyro-Verb. $Ba_2As_2O_5 + 4H_2O$ (Stein)	$Ba_2As_2O_5 + 2H_2O$
	d) $BaH_4(AsO_3)_2$ (Bloxam)	Wurde nicht erhalten
	VII. Arsenigsaures Magnesium.	
	a) ortho-Verb. $Mg_3(AsO_3)_2$ (Stein)	Konnte nur mit Hülfe einer neuen Darstellungsweise hergestellt werden
	b) pyro-Verb. $MgAs_2O_5$ (Bloxam)	

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	$Mg_2H_2As_2O_6$ oder $Mg_2As_2O_5+H_2O$ (Bloxam)	Wurde nicht erhalten
	VIII. Arsenigsaures Zink.	
	a) ortho-Verb. $Zn_3(AsO_3)_2$ (Bloxam)	
	IX. Asenigsaures Cadmium.	
a) ortho-Verb. $Cd_3(AsO_3)_2$		
	X. Arsenigsaures Quecksilber.	
1. Oxydul. a) ortho-Verb. Hg_3AsO_3	Berzelius und Simon erwähnen das Salz ohne Angabe einer Formel	
2. Oxyd. $Hg_3(AsO_3)_2$ (?)		
	XI. Arsenigsaures Kupfer.	
a) ortho-Verb. Cu_3AsO_3 (?)	$CuHAsO_3$ (Bloxam)	Wurde nicht erhalten
b) meta-Verb. $Cu(AsO_2)_2+2H_2O$		
	XII. Arsenigsaures Silber.	
	a) ortho-Verb. Ag_3AsO_3 (Pasteur)	
	b) pyro-Verb. $Ag_4As_2O_5$ (Pasteur)	Konnte nicht rein erhalten werden
	$Ag_6As_4O_9$ (Girard)	Wurde nicht erhalten
	XIII. Arsenigsaures Gold.	
a) ortho-Verb. $AuAsO_3+2H_2O$		
	XIV. Arsenigsaures Thallium.	
a) ortho-Verb. Tl_3AsO_3		
	XV. Arsenigsaures Zinn.	
1. Oxydul. ortho-Verb. $Sn_3(AsO_3)_2+H_2O$		
2. Oxyd. ortho-Verb. $Sn_3(AsO_3)_4+5^1/_2H_2O$		

Vom Verfasser neu dargestellte Salze	Zusammensetzung bekannter Salze und deren Darsteller	Zusammensetzung bekannter Salze nach Ermittlung d. Verfassers
	XVI. Arsenigsaures Blei. ortho-Verb. $(Pb(AsO_3)_2$ (Kühn-Streng)	
	XVII. Arsenigsaures Wismuth.	
a) ortho-Verb. $BiAsO_5 + 5H_2O$ (?)		
	XVIII. Arsenigsaures Chrom. ortho-Verb. $CrAsO_3$ (Neville)	Wurde nicht erhalten
	XIX. Arsenigsaures Mangan.	
a) ortho-Verb. $Mn_3(AsO_3)_2 + 3H_2O$		
	b) $Mn_3H_2As_4O_{10} + 4H_2O$	Nicht rein erhalten
	XX. Arsenigsaures Kobalt.	
a) ortho-Verb. $Co_3(AsO_3)_2 + 4H_2O$		
	b) pyro-Verb. $Co_2As_2O_5$ (Girard)	
	c) $Co_3As_4O_9 + 4H_2O$ (Girard)	Nicht erhalten.
	XXI. Arsenigsaures Nickel.	
	a) pyro-Verb. $Ni_2As_2O_5$ (Girard)	Nicht rein erhalten
	b) $Ni_3As_4O_9 + 4H_2O$ (Girard)	
	XXII. Arsenigsaures Platin.	
a) ortho-Verb. $Pt_3(AsO_3)_4$	arsenigsaures Platin-Oyyd-Ammoniak (Simon)	

1. Kaliumorthoarsenit, K_3AsO_3.

Darstellung. Das bis jetzt in der Literatur nicht verzeichnete Salz, auf dessen vermuthliche Existenz Kühn[1]) aber hingewiesen, erhielt der Verfasser durch längeres Digeriren von überschüssiger alkoholischer Kalilauge mit fein gepulverter

[1]) Arch. Pharm. [2] 69, 267; JB. 1852, 379.

arseniger Säure am Rückflusskühler. Beim Uebergiessen der As_2O_3 mit alkoholischer Kalilauge (1 : 6) bilden sich sofort zwei deutlich wahrnembare Schichten in der Flüssigkeit. Die schliesslich erhaltene, am Boden befindliche, opalisirende syrupartige Flüssigkeit wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt und mit solchem überschichtet, an einem mässig warmen Orte der Krystallisation überlassen. Nach etwa 2 Tagen hatten sich kleine, sternförmig gruppirte Nadeln ausgeschieden. Dasselbe Salz wurde durch Wechselzersetzung von ortho-arsenigsaurem Baryum mit Kaliumsulfat, Abfiltriren des $BaSO_4$ und Ueberschichten der wässrigen Lössung mit wiederholt zu erneuernden Mengen von absolutem Alkohol erhalten.

Die bei dem Verfahren erzielte Ausbeute betrug kaum 20% der theoretischen.

Da diese Nadeln, wie die anfänglichen Analysenresultate bewiesen, fast augenblicklich durch den Einfluss der Luft eine theilweise Zersetzung erlitten, so war es nöthig, dieselben in einem mit trocknem Wasserstoff gefüllten Exsiccator neben H_2SO_4 zu trocknen.

Kleine sternförmig gruppirte, wasserhelle, durchsichtige Nadeln, die an der Luft unter Zersetzung schnelll trübe werden, in Wasser leicht, und in Alkohol weniger löslich sind. Die wässrige Lösung zeigte alkalische Reaction.

Zur Ermittlung des Gehaltes an As_2O_3 wurde in die mit Salzsäure stark angesäuerte wässrige Lösung in der Kälte längere Zeit H_2S eingeleitet. Nach beendigter Fällung wurde der Ueberschuss von H_2S durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Kaliumgehaltes wurde die Verbindung wiederholt mit Salzsäure eingedampft und das erhaltene Chlorkalium gewogen.

Obwohl das Salz auch nach längerem Trocknen im Wasserstoff-Exsiccator keine Gewichtsabnahme gezeigt hatte, erschien es doch wünschenswerth, über einen möglichen Wassergehalt sicher aufgeklärt zu sein, sowie auch zur Analyse bei 100° getrocknete Substanz verwenden zu können. Da ein Trocknen auf gewöhnlichem Wege nicht ausführbar war, — es trat

dabei fast vollständige Zersetzung ein — so musste zum Erhitzen der Substanz auf 100° im Wasserstoffstrome geschritten werden.

	Berechnet für K_3AsO_3:	Gefunden: 1.	2.	3.
$3K_2O$	58,794	60,77	59,02	58,97 %
As_2O_3	41,206	40,66	40,39	40,68 „
	100,000	101,43	99,41	99,65 %.

2. Kaliummetaarsenit, $KAsO_2$.

Pasteur[1]) erhielt das Salz durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von $K_2As_4O_7+2H_2O$ mit Kaliumcarbonat. Nach seinen Angaben entweicht dabei Kohlensäure und es bleibt ein nur wenig in Alkohol lösliches Salz, das nach wiederholter Behandlung mit Alkohol als syrupartige Masse erscheint und obige Zusammensetzung besitzt, zurück. Filhol[2]) vermochte die beschriebene Verbindung nicht rein darzustellen.

Die vom Verfasser genau nach Pasteur's Angaben vorgenommene Prüfung lieferte zwar auch die beschriebene syrupartige Masse, die Zusammensetzung derselben entsprach bezüglich des Gehaltes an arseniger Säure aber nur sehr annähernd der von Pasteur aufgestellten Formel und ist besonders hervorzuheben, dass die syrupartige Masse stets einen deutlich nachweisbaren Gehalt an Kohlensäure und Wasser zeigte. Nach mehrtägigem Trocknen neben Schwefelsäure war eine Gewichtsverminderung genau zu constatiren. Ein Versuch, die Substanz bei 100° im Wasserstoffstrom zu trocknen, misslang, da schon unter jener Temperatur eine Zersetzung eintrat.

3. Kaliumpyroarsenit, $K_4As_2O_5+6H_2O$.

Die Verbindung $K_4As_2O_5$ entsteht nach Pasteur, a. a. O., wenn man das Pasteur'sche saure Salz $K_2As_4O_7+2H_2O$ mit einem Ueberschuss von Kalilauge behandelt und mit Alkohol fällt. Mit $AgNO_3$ lieferte das Salz einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ag_4As_2O_5$. — Nach den Angaben von Pasteur konnte Verfasser zu einem einheitlich zusammen-

[1]) Journ. de Pharm. **13**, 397; Ann. Chem. **68**, 309.
[2]) Journ. de Pharm. **13**, 331 u. 401.

gesetzten Salze nicht gelangen. Nur durch Wechselzersetzung des von Stein dargestellten Baryumpyroarsenites $Ba_2As_2O_5+4H_2O$ mit K_2SO_4 wurde ein Salz von der Zusammensetzung $K_4As_2O_5+6H_2O$ erhalten.

Weisser, amorpher, in Wasser leicht löslicher, in Alkohol weniger löslicher Niederschlag, der lufttrocken 6 Mol. Wasser enthält; wird durch CO_2 leicht zerlegt.

	Berechnet für $K_4As_2O_5+6H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
$2K_2O$	38,10	37,95	38,77 %
As_2O_3	40,06	39,57	39,64 „
$6H_2O$	21,84	22,53	21,07 „
	100,00	100,05	99,48 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes war der unter 100° eintretenden Versetzung wegen nicht mit voller Schärfe ausführbar.

4. $K_2As_4O_7 + 2H_2O$.

Behandelt man überschüssige arsenige Säure mit KOH, so erhält man eine ölartige Flüssigkeit, die nicht krystallisirt und mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag liefert. Vermischt man jene ölartige Flüssigkeit mit Alkohol, so trübt sie sich und scheidet nach einigen Tagen Krystalle aus.

Rechtwinklige gerade Prismen. Pasteur a. a. O.

Der Verfasser konnte die von Pasteur gemachten Angaben durchaus bestätigen; er erhielt die beschriebenen Krystalle wohl ausgebildet und in ziemlicher Grösse.

Pasteur giebt an, dass bei 100° 1 Mol. H_2O entweicht. Verfasser konnte beobachten, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur neben H_2SO_4 eine Verminderung des Wassergehaltes eintrat.[1])

5. $K_4As_6O_{11} + 3H_2O$.

Ein Salz dieser Zusammensetzung beschreibt Bloxam a. a. O. Kocht man arsenige Säure mit einer Lösung überschüssigen Kaliumcarbonates, so treibt je 1 Mol. As_2O_3 nur aus $^3/_4$ Mol. des Carbonates die CO_2 aus; die concentrirte Lösung giebt zuerst Krystalle von $K_2As_4O_7 + 2H_2O$, darnach bei 100° eingetrocknet, eine krystallinische Masse von der

[1]) Bloxam, Journ. Chem. Soc. 15, 281; dies. Journ. 87, 114.

Zusammensetzung $K_4As_6O_{11} + 3H_2O$, welche bei fortgesetztem Trocknen kein Wasser mehr verliert und in stärkerer Hitze zu einer glasigen Masse schmilzt.

Der Verfasser konnte in beschriebener Weise kein Salz erhalten, das der von Bloxam angegebenen Zusammensetzung entsprach. Die beim stärkeren Erhitzen erhaltene Schmelze bestand zum grössten Theil aus arsensaurem Kalium, ausserdem war beim Erhitzen ein deutlicher Geruch nach Arsenwasserstoff wahrnembar. Wie Bloxam zu der aufgestellten Formel gelangte, ist dem Verfasser nicht recht verständlich, um so weniger, da Bloxam ja auch die über 100° eintretende Zersetzung unter Entwicklung von Arsenwasserstoff beobachtet hatte.

Arsenigsaures Natrium.

1. Natriumorthoarsenit, Na_3AsO_3 (?).

Die Darstellung wurde, wie beim Kaliumsalze beschrieben, versucht und auch eine entsprechende syrupartige, bernsteingelbgefärbte Masse erhalten; es gelang jedoch nicht, dieselbe selbst bei Anwendung von hohen Kältegraden zum Krystallisiren zu bringen. Beim Eindampfen (bei 100°) im Wasserstoffstrom wurde ein amorphes, weisses Pulver, dessen Zusammensetzung annähernd der obigen Formel entsprach, erhalten.

In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigte alkalische Reaction und lieferte mit neutralem $AgNO_3$ einen grüngelben Niederschlag, der die Zusammensetzung Ag_3AsO_3 zeigte.

Natriummetaarsenit, $NaAsO_2$ (?).

Nach Pasteur a. a. O. zeigen die Salze des Natriums mit arseniger Säure „ganz dieselben Verhältnisse", wie die Kalisalze; nur ist das saure Salz nicht krystallisirbar zu erhalten. — Der Verfasser erhielt bei Einwirkung von arseniger Säure auf Natronlauge und darauf folgendem Ueberschichten mit Alkohol eine gelblich gefärbte, syrupartige Flüssigkeit, die nach Behandeln mit Kaliumcarbonat in ihrem Aussehen nichts geändert hatte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade wurde ein weisses Pulver erhalten; die mikroskopische Prüfung

desselben zeigte, dass die arsenige Säure theils in amorphen Massen, theils als Octaëder ausgeschieden war, ebenso bewiesen die Analysen, dass ein einheitlich zusammengesetztes Salz in der von Pasteur beim Kalium beschriebenen Weise nicht erhalten werden kann.

Bloxam[1]) schreibt: „Kohlensaures Natron wirkt auf überschüssige arsenige Säure in kochendem Wasser, ebenso wie das Kalicarbonat, aber man kann das entstandene Natronsalz nicht in Krystallen erhalten. Bei 100° zur Trockene verdampft, besteht es aus $NaAsO_2$. Dasselbe gilt von der Lösung, die 2 At. Natrium auf 3 At. arsenige Säure enthielt. Syrupdick ist dieselbe schwärzlich, wird beim Verdünnen aber wieder farblos, eingetrocknet besteht sie bei 100° aus $Na_4As_6O_{11}$ und bildet eine graue, verwirrt krystallinische Masse, die ein wenig Arsensäure (!) enthielt" (dies. Journ. 68, 116)." Dass die Bloxam'schen Angaben erst recht keinen Aufschluss über die Existenz des Natriummetaarsenites gaben, dürfte wohl ohne Weiteres aus der eben citirten Stelle seiner Abhandlung hervorgehen.

Natriumpyroarsenit, $Na_4As_2O_5$ (?).

Die Pasteur'sche Darstellungsmethode erwies sich auch hier zur Darstellung eines einheitlich zusammengesetzten Salzes als nicht genügend; mit Hülfe des Mikroskopes konnte Verfasser deutlich nachweisen, dass von einer einheitlichen Substanz nicht gesprochen werden kann. Bloxam behandelt die Frage der Existenz weiterer Natriumsalze allgemein, er sagt: „Auf kohlensaure Alkalien wirkt arsenige Säure in dunkler Rothgluth (!) in gleicher Weise, wie in wässriger Lösung, indem die beiden Salze $R_2OAs_4O_6$ und $R_2OAs_2O_3$ entstehen, ersteres bei Ueberschuss der Säure, letzteres bei Ueberschuss des Carbonates."

Zu dieser interessanten Auseinandersetzung bemerkt die Redaction des Journals: „Es ist nicht ersichtlich, wie Bloxam den Ueberschuss der arsenigen Säure ermittelt, denn er hat das Gemisch nach vorläufiger Lösung in Wasser eingedampft, über freiem Feuer vorsichtig (ohne Verflüchtigung von A_2O_3?)

[1]) Chem. Soc. 15, 281.

bis zur Gewichtsconstanz erhitzt und dann den Betrag des Alkalis von dem in Arbeit genommenen Alkalicarbonat vom Totalgewicht des Rückstandes abgezogen."

Aus den vorstehenden Ermittelungen des Verfassers dürfte sich ergeben, dass die Existenz keines einzigen Natriumsalzes auch nur mit einiger Sicherheit bewiesen werden konnte.

Arsenigsaures Ammonium.

Ammoniumorthoarsenit, $(NH_4)_3AsO_3$ (?).

Die Herstellung dieser Verbindung wurde, dem Kaliumsalz entsprechend, nur unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak versucht. Die erhaltene dickflüssige, hellgelb gefärbte Masse konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, ebensowenig gelang ein Trocknen bei 40° im Wasserstoffstrom, schon bei dieser Temperatur entwich Ammoniak, während schliesslich nur As_2O_3 zurückblieb. Die wässrige, alkalisch reagirende Lösung der erwähnten dickflüssigen Masse lieferte mit $AgNO_3$ und darauffolgendem Neutralisiren mit Essigsäure einen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3AsO_3.

Ammoniummetaarsenit, NH_4AsO_2 (?).

Luynes[1]) macht die Angabe, dass obige Verbindung erhalten wird, wenn man arsenige Säure bei 70° bis 80° in Ammoniakflüssigkeit löst. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle von der obigen Zusammensetzung aus. — Der Verfasser erhielt in der angegebenen Weise zwar die beschriebenen Krystalle, dieselben zeigten aber nicht die von Luynes angegebene Zusammensetzung, sondern sie bestanden aus reiner arseniger Säure; Arsentrioxyd krystallisirt bekanntlich bei langsamem Abkühlen in rhombischen Prismen. Das vom Verfasser erhaltene Resultat erscheint aber noch viel weniger auffallend, wenn man nach der Carius'schen Interpolationsformel[2]) die Absorption von Ammoniak in Wasser bei 80° berechnet.

$$a = 1049{,}624 - 29{,}496\,t + 0{,}676374\,t^2 - 0{,}009562\,t^3.$$

Bei Einsetzung von $t = 80$ gelangt man zu einem negativen Resultat. —

---

[1]) Dies. Journ. **72**, 180.

[2]) Ann. Chem. **99**, 129.

Ob Pasteur's arsenigsaures Ammoniak die meta-Verbindung gewesen, konnte Verfasser aus den gemachten Angaben nicht ersehen. Pasteur erhielt beim Uebergiessen von arseniger Säure mit Ammoniak unter Temperaturerhöhung eine fest an dem Gefäss sitzende harte Masse, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus schiefen Prismen bestand. — Verfasser erhielt aus Lösungen von arseniger Säure in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle, beim Abdampfen aber stets reine arsenige Säure.

Ammoniumpyroarsenit $(NH_4)_4As_2O_5$.

Stein[1]) übergoss pulverförmige arsenige Säure mit wässrigem Ammoniak. Dabei bildete sich als zäher krystallinischer Bodensatz eine saure Verbindung und darüber eine Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Alkohol wurden aus der Flüssigkeit kleine Krystalle, die an der Luft schnell den Ammoniakgehalt verloren, erhalten. Die Krystalle entsprechen nach Stein der obigen Zusammensetzung:

	Nach obiger Formel berechnet:	Von Stein gefunden:
As_2O_3	65,56	65,15 %
$(NH_4)_2O$	34,44	34,85 „
	100,00	100,00 %.

Der Verfasser konnte die beschriebenen Krystalle nicht erhalten, wie das sich auch aus dem beim Ammoniumorthoarsenit Gesagten ergiebt.

Fischer[2]) beschreibt ein saures Ammoniumarsenit. Da selbiges als in rhombischen Säulen krystallisirend beschrieben wird, so handelt es sich wohl auch hier wieder offenbar nur um aus Amoniakflüssigkeit ausgeschiedenes Arsentrioxyd. Ebenso verhält es sich vermuthlich mit den Angaben von Lasonne.[3])

Arsenigsaures Calcium.

1. Calciumorthoarsenit, $Ca_3As_2O_6$.

Wird nach Kühn durch Fällen von Kalkwasser mit siedender, wässriger Lösung von arseniger Säure erhalten.[4]) Der

[1]) Ann. Chem. 74, 218.
[2]) Kastn. Arch. 11, 236.
[3]) Crell chem. J. 5, 80.
[4]) Arch. Pharm. [2] 68, 267. Auszug. Pharm. Centr. 1852, 955. JB. 1852, 379.

Verfasser erhielt das Salz auf dem angegebenen Wege vollkommen rein und obiger Zusammensetzung entsprechend. Die gleiche Verbindung wurde aber auch bei Anwendung einer kalten Lösung von arseniger Säure in Wasser und einem Ueberschuss von Kalkwasser erhalten, ebenso bei der Wechselzersetzung einer ziemlich verdünnten Chlorcalciumlösung (0,5:50) mit einer wässrigen Lösung von K_3AsO_3.

Bei 100° getrocknet, ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser ziemlich schwer, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich ist; zerfällt bei Rothgluth unter Abscheidungen von As.

Die Verbindung wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das Arsen als As_2S_3 und Ca als CaO bestimmt.

	Berechnet für $Ca_3As_2O_6$:	Gefunden:
CaO	45,88	45,75 %
As_2O_3	54,12	53,93 „
	100,00	99,68 %.

2. Calciummetaarsenit, $Ca(AsO_2)_2$.

Man fällt eine Chlorcalciumlösung in der Wärme mit arsenigsaurem Ammonium und fügt etwas Ammoniak hinzu. Der Verfasser erhielt die Verbindung durch Fällen einer ca. 100° warmen Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von As_2O_3 in Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) und Auswaschen mit NH_3-haltigem Wasser.

Weisser, amorpher Niederschlag, der aus der Luft CO_2 aufnimmt und beim Glühen im Glasrohre einen Arsenspiegel liefert. Der bei 100° getrocknete Niederschlag besass die Zusammensetzung $Ca(AsO_2)_2$.

	Berechnet für $Ca(AsO_2)_2$:	Gefunden: Verfasser:	Simon:
CaO	22,04	22,02	21,47 %
As_2O_3	77,96	77,73	78,53 „
	100,00	99,75	100,00 %.

3. Calciumpyroarsenit, $Ca_2As_2O_5$.

Simon[1]) beschreibt ein Salz $Ca_2As_2O_5 + H_2O$ und giebt dafür die folgende Darstellungsweise: „Frischbereitetes Kalkwasser wurde in Flaschen gefüllt, sodann in Wasser gelöste

[1]) Pogg. Ann. 40, 417—435; 423 ff.

arsenige Säure, soviel, dass der Berechnung nach hinreichend Kalkwasser im Ueberschuss vorhanden war, zugegossen, die Flaschen bis an den Rand des Halses mit Kalkwasser vollgefüllt, verstöpselt und einige Tage zur vollkommenen Ablagerung des arsenigsauren Kalkes hingestellt, darauf das Wasser mit einem Heber abgehoben, die Flaschen mit destillirtem Wasser vollgefüllt, geschüttelt, verkorkt, wieder hingestellt; nach gehöriger Ablagerung des arsenigsauren Kalkes das Wasser wieder abgehebert, noch einmal ebenso mit destillirtem Wasser gewaschen, der abgelagerte Kalk schnell auf ein Filter gebracht, noch etwas mit destillirtem Wasser ausgesüsst (bei zu vielem Auswaschen hat man bedeutende Verluste, da sich arsenigsaurer Kalk und wie es scheint, noch mehr der arsensäure Kalk nicht unbedeutend in Wasser lösen), noch feucht vom Filter abgenommen und getrocknet. Der noch feuchte arsenigsaure Kalk löste sich stets ohne Brausen in Säuren, aber sobald er trocken war, geschah die Lösung trotz aller Vorsicht mit einigem Brausen".

Obwohl der Verfasser all die eben beschriebenen Vorschriften befolgte, erhielt er stets einen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome bei 105° die Zusammensetzung $Ca_2As_2O_5$ zeigte. Offenbar konnte auch das von Simon analysirte an der Luft getrocknete Salz gar nicht mehr unzersetzt sein, macht derselbe doch selber die Bemerkung: „aber sobald er trocken war, geschah die Lösung trotz aller Vorsicht mit einigem Brausen". Das von Simon gefundene Wasser ist entweder adhärirendes oder später aufgenommenes hygroskopisches Wasser gewesen, seine Analyse giebt $^1/_2$ Mol. H_2O mehr an, als der Formel $Ca_2As_2O_5 + H_2O$ entspricht, Gmelin-Kraut erledigt diesen Umstand schon in der 5. Auflage seines Lehrbuches, S. 715, mit der Bemerkung: „Doch konnte dem lufttrockenen Salze noch hygroskopisches Wasser anhängen."

Nach Stein a. a. O. fällt beim Vermischen von überschüssigem Kalkwasser mit einer Lösung von arseniger Säure in Wasser die Verbindung $Ca_2As_2O_5$ aus; wie aus dem oben Gesagten erhellt, konnte der Verfasser diese Angabe durchaus bestätigen.

	Berechnet für $Ca_2As_2O_5$:	Gefunden: Verfasser:	Simon:
CaO	36,113	36,34	37,7 %
As_2O_3	63,887	63,41	62,3 „
	100,000	99,75	100,0 %.

Stein[1]) und Wach[2]) beschreiben noch ein weiteres Salz von der Zusammensetzung $Ca_3As_4O_9 + 3H_2O$, das entstehen soll, wenn man die Verbindung $Ca_2As_2O_5$ mit weniger arseniger Säure behandelt, als zu seiner Lösung erforderlich. Der Verfasser erhielt wohl beim Eindampfen dieser Lösung einen weissen Niederschlag, der mehr arsenige Säure, als der Formel $Ca_2As_2O_5$ entsprach, enthielt, ein einheitlich zusammengesetztes Salz vermochte er aber nicht darzustellen. Bei der mikroskopischen Prüfung der erhaltenen Rückstände konnte in Octaëdern ausgeschiedene arsenige Säure beobachtet werden

Arsenigsaures Strontium.

1. Strontiumorthoarsenit, $Sr_3As_2O_6$ (?).

Wird beim Behandeln von Strontiumchloridlösung mit Kaliumorthoarsenit in der Kälte erhalten und bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Ein einheitlich zusammengesetztes Salz wurde jedoch nicht erhalten, da der Niederschlag stets einen wechselnden, etwas höheren Strontiumgehalt, als obiger Formel entsprach, zeigte.

2. Strontiummetaarsenit, $Sr(AsO_2)_2 + 4H_2O$.

Die von Stein a. a. O. beschriebene, der Baryumverbindung analoge konnte der Verfasser nicht erhalten.

3. Strontiumpyroarsenit, $Sr_2As_2O_5 + 2H_2O$.

Zu einer Lösung von Strontiumchlorid in Alkohol fügt man wässrige arsenige Säure und wäscht den meist erst nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag mit Alkohol aus; Zusatz von Ammoniak erleichtert zwar sein Entstehen, das so erhaltene Salz besitzt aber keine constante Zusammensetzung.

---

[1]) Ann. Chem. 74, 218.

[2]) Schweig. 59, 272.

Weisser, flockiger Niederschlag, der in Wasser und Säuren leicht löslich ist und bei 100° getrocknet die oben angegebene Zusammensetzung besitzt.

Arsenigsaures Baryum.

Baryumorthoarsenit, $Ba_3As_2O_6$.

Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Kaliumorthoarsenit und Chlorbaryum. Der erhaltene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nur auf diese Weise gelang es, das obige Salz rein zu erhalten, nicht bei Zusatz von Barytwasser zu einer wässrigen Lösung von As_2O_3.

Weisses, amorphes Pulver, das etwas in kaltem, leichter in warmem H_2O und in verdünnten Säuren löslich ist; liefert mit Kaliumsulfatlösung: $BaSO_4$ und K_3AsO_3.

Substanz bei 100° im H-Strome getrocknet.

	Berechnet auf $Ba_3As_2O_6$:	Gefunden:
BaO	69,87	69,63 %
As_2O_3	30,13	29,89 „
	100,00	99,52 %.

Bloxam[1]) äussert die Ansicht, dass es sehr schwer sei, ein reines Barytsalz zu erhalten. Denn wenn eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt wird, so enthält der gallertartige Niederschlag ausser 1 Mol. BaO, 0,87 Mol. As_2O_3 und 1,93 Mol. H_2O noch Baryumcarbonat. Fällt man aber $\dot{N}a_2\ddot{A}s_3 = Na_4As_6O_{11}$ (?) mit 2 Mol. $BaCl_2$, so erhält man einen Niederschlag (1 Mol. BaO; 1,21 Mol. As_2O_3; 1,96 Mol. H_2O), der wahrscheinlich (!) beigemengte arsenige Säure enthält. Das Mittel aus beiden mache es wahrscheinlich, dass das bei 100° getrocknete Salz aus $BaH_4(AsO_3)_2$ besteht. Da diese aus dem Jahre 1862 rührende Mittheilung in die Lehrbücher übergegangen ist (vgl. z. B. Graham-Otto, 5. Aufl., S. 675 u. a.), so möchte Verfasser an dieser Stelle bemerken, dass es ihm auf keine Weise gelungen ist, ein Salz, das auch nur annähernd die Zusammensetzung $BaH_4(AsO_3)_2$ besass, zu erhalten.

---

[1]) Chem. Soc. 15, 281; dies. Journ. 87, 114.

Baryummetaarsenit, $Ba(AsO_2)_2$.

Wird nach Filhol[1]) durch Behandeln einer Chlorbaryumlösung mit Kaliummetaarsenit erhalten; dabei bildet sich nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst nach einigen Stunden scheidet sich eine gallertartige Masse aus. — Da dem Verfasser die Reindarstellung des Kaliummetaarsenites nicht gelungen, so wurde die Darstellung in ähnlicher Weise versucht, wie sie von Simon a. a. O. für das entsprechende Calciumsalz angegeben war. Eine Chlorbaryumlösung wird in der Wärme mit einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak, die bis zur eben beginnenden Ausscheidung von As_2O_3 mit Essigsäure versetzt worden war, so dass sie nur noch ganz schwach alkalische Reaction zeigte, behandelt. Der erhaltene und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag zeigte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Ba(AsO_2)_2$.

Weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver.

	Berechnet für $Ba(AsO_2)_2$:	Gefunden:
BaO	43,60	43,55 %
As_2O_3	56,40	56,27 „
	100,00	99,82 %.

Baryumpyroarsenit, $Ba_2As_2O_5 + 2H_2O$.

James Stein[2]) beschreibt die Herstellung dieser Verbindung folgendermaassen: „Setzt man zu der Lösung von arseniger Säure in Wasser Barytwasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so fällt arsenigsaures Baryum als weisse, flockige Masse aus."

Der Verfasser erhielt in der beschriebenen Weise die Verbindung rein, nur enthielt das Salz lufttrocken nicht 4, sondern 8 Mol. Wasser, bei 100° zeigt die Verbindung den von Stein beschriebenen Wassergehalt.

Analyse. Substanz bei 100° getrocknet.

	Berechnet für $Ba_2As_2O_5 + 2H_2O$:	Gefunden:
BaO	56,67	56,52 %
As_2O_3	36,66	36,24 „
H_2O	6,67	6,47 „
	100,00	99,23 %.

[1]) J. Pharm. Chim. 13, 397; Ann. Chem. 68, 310.

[2]) Ann. Chem. 74, 220.

Arsenigsaures Magnesium.

Magnesiumorthoarsenit, $Mg_3As_2O_6$.

Man löst Chlormagnesium in 50proc. Alkohol und fügt einige durch wenige Tropfen Essigsäure absolut neutral gemachte Lösung von orthoarsenigsaurem Kalium hinzu; wendet man nur eine Lösung von K_3AsO_3 in Wasser, ohne dieselbe vorher neutral gemacht zu haben, an, so enthält der Niederschlag stets wechselnde Mengen von $Mg(OH)_2$.

Schneeweisser, in Wasser und verdünnten Säuren sehr leicht löslicher Niederschlag, der, bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, kein Wasser verlor.

Die arsenige Säure wurde, wie bereits beim Kaliumsalz beschrieben, als As_2S_3 und Magnesium als pyrophosphorsaures Magnesium bestimmt.

	Berechnet für $Mg_3As_2O_5$:	Gefunden:
MgO	37,72	37,57 %
As_2O	62,28	62,10 „
	100,00	99,67 %.

J. Stein[1]) beschreibt die Darsellung des obigen Salzes in folgender Weise: „Vermischt man Lösungen von Magnesiumsulfat und arsenigsaurem Ammonium, so entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag. Ist freies Ammoniak vorhanden, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, welchen ich dadurch frei von beigemengter Magnesia erhalten habe, dass ich die Magnesialösung zuerst mit soviel Chlormagnesium versetzte, dass in ihr durch Ammoniak keine Fällung mehr entstand, worauf ich arsenigsaures Ammoniak und Ammoniak zufügte, den Niederschlag auswusch und über Schwefelsäure trocknete. Ein allzu grosser Zusatz von Salmiak ist zu vermeiden, weil die arsenigsaure Magnesia darin auflöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz kein Wasser mehr und auf 1 Aeq. arsenige Säure 3 Aeq. Magnesia. Die Analyse desselben geschah einfach in der Weise, dass das Salz in Königswaser gekocht und durch Ammoniak als arsensaures Magnesia-Ammoniak gefällt wurde. Es blieb hierbei Magnesia in Lösung, welche durch Zusatz von phosphorsaurem Natron gefällt werden kann.“

[1]) Ann. Chem. 74, 221.

	Berechnet:	Gefunden (Stein):
$3MgO$	37,7	37,9 %
As_2O_3	62,3	62,1 „
	100,0	100,0 %.

Der Verfasser konnte auf dem beschriebenen Wege und unter Anwendung von Ammoniumarsenit — erhalten durch Lösen von arseniger Säure in Ammoniak — ein reines Salz nicht erhalten, der Niederschlag enthielt stets wechselnde Mengen von $Mg(OH)_2$. Daran änderte auch ein vorheriger Zusatz von Ammoniumchlorid nichts; da das Magnesiumorthoarsenit leicht in Chlorammonium löslich ist, so wurden hierdurch nur die Ausbeuten ganz ausserordentlich beeinträchtigt, eine Beseitigung des Magnesiumhydroxydes aber nicht erreicht; dem Verfasser erschien sogar die Löslichkeit des Magnesiumorthoarsenites in Chlorammonium grösser, als die des Magnesiumhydroxydes.

Bloxam[1]) beschreibt ein Salz von der Zusammensetzung $Mg_2H_2As_2O_6$ oder $Mg_2As_2O_5 + H_2O$, das er durch Fällen einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat mit einer Lösung von arseniger Säure in Wasser nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak und Trocknen bei 205° erhielt. Der Verfasser konnte ein Salz von einheitlicher Zusammensetzung in der angegebenen Weise nicht erhalten; die erhaltenen Niederschläge zeigten, wie zu erwarten war, die mannigfachste Zusammensetzung. Wie überhaupt in ammoniakalischer Lösung ein einheitlich zusammengesetztes arsenigsaures Salz, bei dem Verhalten der Magnesiumsalze Ammoniak und Ammoniumchlorid gegenüber, entstehen soll, ist nicht ganz ersichtlich; offenbar ist die Zusammensetzung des schliesslich erhaltenen Niederschlages doch ganz von den zugesetzten Mengen von Ammoniak und Ammoniumchlorid, resp. von den dadurch gebildeten Mengen von $Mg(OH)_2$ abhängig.

Das von Bloxam gefundene 1 Mol. Wasser ist offenbar mit dem Gehalt von $Mg(OH)_2$ in Verbindung zu bringen.

Magnesiumpyroarsenit, $Mg_2As_2O_5 + 4H_2O$.

Bloxam beschreibt, dass ein Salz der obigen Zusammensetzung, aber ohne Wasser erhalten werde, wenn man den

[1]) Chem. Soc. 20, 281; dies. Journ. 87, 118.

beim Fällen einer Magnesiumsulfatlösung mit Ammoniak und arseniger Säure erhaltenen Niederschlag auf höhere Temperatur, jedenfalls über 205° erhitze. Der Verfasser konnte dieses Verhalten nicht beobachten; schon weit unter 200° trat eine vollständige Zersetzung, die an der Bildung eines Arsenspiegels ersichtlich war, ein.

Der Verfasser erhielt ein Salz der obigen Formel bei der Einwirkung berechneter Mengen Baryumpyroarsenit auf Magnesiumsulfat in wässriger Lösung. Das Baryumsulfat wurde abfiltrirt und durch Verdunsten des mit absolutem Alkohol versetzten Filtrates neben Schwefelsäure ein Salz, das lufttrocken die obige Zusammensetzung zeigte, erhalten.

Weisses, körniges, hygroskopisches, amorphes Pulver, das in Wasser und Säuren leicht löslich ist und sich schon bei mässigem Erwärmen zu schwärzen beginnt.

	Berechnet für $Mg_2As_2O_5+4H_2O$:	Gefunden:
MgO	22,85	22,47 %
As_2O_5	56,59	56,45 „
$4H_2O$	20,56	20,61 „
	100,00	99,53 %.

Arsenigsaures Zink.

Zinkorthoarsenit, $Zn_3As_2O_6$.

Eine mit Ammoniak und viel Chlorammonium vermischte und vom Niederschlag abfiltrirte Lösung von $ZnSO_4$ giebt mit wässriger, gesättigter arseniger Säure einen voluminösen Niederschlag A, der bald krystallinisch wird und aus Kugelaggregaten von Nadeln besteht. Bei 100° wird er zu einem perlglänzenden Pulver. Das Filtrat davon, theilweise mit H_2SO_4 neutralisirt, liefert einen ganz ähnlichen Niederschlag B, und das Filtrat davon, ebenso behandelt, giebt ein Salz mit Ueberschuss von arseniger Säure.

Die Analyse geschah, wie bei den alkalischen Salzen, durch Fällen der arsenigen Säure mit H_2S und des Zinkes durch Na_2CO_3.

	Berechnet:	Gefunden:	
		A. (Bloxam):	B. (Bloxam):
ZnO	55,23	55,29	54,74 %
As_2O	44,77	44,55	44,99 „
	100,00	99,84	99,73 %.

Bloxam, dies. Journ. 87 (1862), 118; Chem. Soc. 15, 281.

Der Verfasser erhielt in der angegebenen Weise das von Bloxam beschriebenen Salz A; beim Neutralisiren des Filtrates von A wurde aber kein einheitlich zusammengesetztes Salz, wie von Bloxam angegeben, erhalten. Durch Behandeln einer Lösung von Chlorzink in 50 proc. Alkohol mit K_3AsO_3 wurde die Verbindung $Zn_3As_2O_6$ ebenfalls rein erhalten.

Anfangs weisser, voluminöser Niederschlag, der krystallinisch wird und unter dem Mikroskope kleine Nädelchen zeigt.

Arsenigsaures Cadmium.

Cadmiumorthoarsenit, $Cd_3As_2O_6$.

Ensteht durch Fällen einer Lösung von Cadmiumchlorid in 50 proc. Alkohol mit einer durch einige Tropfen Essigsäure nahezu neutral gemachten wässrigen Lösung von K_3AsO_3. Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Cadmiumsulfat mit einer nicht vorher neutral gemachten Lösung von K_3AsO_3 wurde zwar auch ein weisser Niederschlag erhalten, der aber stets mehr Cadmium enthielt, als der obigen Formel entsprach. — Weisser Niederschlag, der in Wasser etwas, in Ammoniak und verdünnten Säuren leicht löslich ist und bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet die Zusammensetzung $Cd_3As_2O_6$ besitzt.

Analyse. 1 Theil Cadmiumarsenit wurde mit 3 Theilen S und 3 Theilen Natriumcarbonat gemengt in einem gut verschlossenen Porzellantiegel so lange erhitzt, bis die Masse geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft war. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser behandelt und das entstandene Natriumsulfarsenit $NaAsS_2$ in Lösung gebracht; CdS bleibt ungelöst und wird abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und Kohlensäure zur Vertreibung von H_2S eingeleitet; die Bestimmung des abgeschiedenen Arsensulfürs erfolgte in üblicher Weise. Die Ermittlung des Cadmiumgehaltes geschah als CdS.

	Berechnet für $Cd_3As_2O_6$:	Gefunden:
CdO	65,96	65,79 %
As_2O_3	34,04	33,94 „
	100,00	99,73 %.

Versuche, das entsprechende meta- und pyro-Salz darzustellen, blieben resultatlos.

Arsenigsaures Quecksilber.

Merkuroorthoarsenit, Hg_3AsO_3.

Simon[1]) giebt folgende Darstellungsweise an: „Bereitet man nach der gewöhnlichen Vorschrift arsenigsaures Kali, durch Digeriren von arseniger Säure mit kaustischem Kali, so scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit beim längeren Stehen immer noch etwas arsenige Säure ab. Endlich bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück, welche eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung weiss fällt, aber bald die Farbe in Grau und beim Erwärmen in Schwarz umändert, stark alkalisch reagirt und zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Wird sie in diesem Zustande in einem Glasrohre erhitzt, so bläht sie sich unter Abgeben von wenigem Wasser stark auf, fliesst zuletzt ruhig, aber erst bei einer bedeutenden Hitze, und giebt etwas arsenige Säure ab. Der geglühte Rückstand hat ein emailleartiges Aussehen, löst sich sehr schwer in Wasser, selbst unter Anwendung von Wärme, auf, und lässt wenig Arsensäure und arsenige Säure erkennen. Bereitet man sich ein arsenigsaures Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft aus arsenigsaurem Baryt und schwefelsaurem Kali, so dass die Verhältnisse genau berechnet sind, so erhält man dasselbe in fast allen Eigenschaften mit dem vorher erwähnten übereinstimmend; es reagiert alkalisch, trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, aber erschwärzt unter keiner Bedingung die salpetersaure Quecksilberoxydullösung und scheint daher eigentlich neutral zu sein, welche Eigenschaft wohl dem andern abgehen mag.“ — Dasselbe Salz soll sich nach Berzelius (vgl. dessen Lehrbuch) durch Erwärmen von Quecksilber mit wässriger Arsensäure bilden. —

Wie vorauszusehen, konnte der Verfasser weder nach der Simon'schen Vorschrift, noch nach der von Berzelius angegebenen zu einem einheitlich zusammengesetzten Salz gelangen. Was die Simon'schen Angaben bezüglich der Farbenänderung des arsenigsauren Quecksilberoxydes anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass diese Bräunung, resp. Schwärzung nur in alkalischer Lösung eintritt, oder wenn mit einem K_2CO_3-

[1]) Pogg. Ann. 40, 442.

haltigen Kaliumarsenit — das käufliche enthält z. B. meist grosse Mengen K_2CO_3 — gearbeitet wird.

Der Verfasser löste Quecksilberoxydulnitrat unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser, fügte hierauf soviel absoluten Alkohol hinzu, dass eben eine Trübung eintrat, dann, um die Lösung wieder klar zu machen, einige Tropfen Wasser; die Flüssigkeit zeigte schwach saure Reaction. Giebt man hierzu eine Lösung von arseniger Säure in 50proc. Alkohol, so bildet sich sofort ein dicker, weisser, mit einem Stich ins Gelbe gefärbter Niederschlag. Der Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet, kein Wasser, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser nicht und ist darin ziemlich schwer löslich; in verdünnten Säuren leicht löslich, in diesen Lösungen erzeugt Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag. Die Analyse zeigte, dass das Salz die Zusammensetzung Hg_3AsO_3 besass.

	Berechnet für Hg_3AsO_3:	Gefunden:
Hg_2O	86,75	86,87 %
As_2O_3	13,25	13,01 „
	100,00	99,88 %.

Merkuriorthoarsenit, $Hg_3As_2O_6$ (?).

Das von Berzelius in seinem Lehrbuch ohne Angabe einer Formel erwähnte Salz wurde in ganz derselben Weise, wie bei der Oxydulverbindung angegeben, erhalten. Statt Quecksilberoxydulnitrat kam jedoch das Chlorid zur Verwendung. Dicker, weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt, in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich ist. Die Analysenresultate bewiesen, dass das erhaltene Salz nicht ganz scharf der obigen Formel entsprach, der Gehalt an arseniger Säure war stets etwas zu hoch.

Beide Quecksilbersalze untersuchte Verfasser in der von H. Rose[1]) beschriebenen Weise. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilber — bei der Oxydulverbindung nach vorheriger Oxydation — mittelst phosphoriger Säure als Chlorür und wiegt als solches. Im Filtrat wurde Arsen als Schwefelarsen in üblicher Weise gefällt.

	Berechnet für $Hg_3As_2O_6$:	Gefunden: 1.	2.
HgO	76,60	75,24	75,30 %
As_2O_3	23,40	24,23	24,31 „
	100,00	99,47	99,61 %.

[1]) Pogg. Ann. **110**, 536.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

1. ortho-Verbindung, $Cu_3As_2O_6$ (?).

Bloxam[1]) beschreibt ein Salz, nahe der Zusammensetzung $CuHAsO_3$, also ein saures ortho-arsenigsaures Kupferoxydul, das er durch Vermischen einer verdünnten Lösung von $KHAs_2O_4$ mit Kupfervitriol bis zur aufhörenden Fällung und Trocknen bei 100°, gemengt mit arseniger Säure, erhielt. In welcher Weise die Trennung von der beigemengten arsenigen Säure vorgenommen wurde, darüber konnten Angaben nicht gefunden werden.

Der Verfasser verfolgte genau die von Bloxam angegebenen Vorschriften, eine einheitliche Verbindung erhielt er jedoch nicht; die in bei 100° getrockneter Substanz gefundenen Mengen arseniger Säure waren stets verschiedene und entsprachen weder der Formel $CuHAsO_3$ noch $Cu_3As_2O_6$.

Durch Digestion von Kupfercarbonat mit arseniger Säure und Wasser wurde, wie von Berzelius beschrieben, eine grünlich gefärbte Lösung und bei derem Eindampfen ein gelbgrünes, amorphes Pulver erhalten, das aber ebenfalls keine constante Zusammensetzung aufwies.

Die Darstellung wurde nun in folgender Weise versucht:

Kupferchlorid wurde in Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von K_3AsO_3 in 50procent. Alkohol gegeben, es entstand sofort ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag, der bei 100° getrocknet, annähernd die Zusammensetzung $Cu_3As_2O_6$ zeigte; es war nicht möglich, den Niederschlag durch Auswaschen vollständig von KCl zu befreien, selbst nach zehnmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser — warmes Wasser verursachte eine Farbenveränderung nach Braun, die offenbar mit einer Zersetzung zusammenhing — zeigten die letzten Waschwässer, mit Salpetersäure angesäuert, eine zwar geringe, aber doch deutlich wahrnehmbare Chlorreaction.

	Berechnet für $Cu_3As_2O_6$:	Gefunden:
CuO	54,57	53,63 %
As_2O_3	45,43	45,68 „
	100,00	99,31 %.

[1]) Dies. Journ. 87, 117.

Cuprimetaarsenit, $Cu(AsO_2)_2 + 2H_2O$.

Versetzt man eine alkoholische Kupferchloridlösung mit in 50procent. Alkohol gelöster arseniger Säure, so erhält man in schwach saurer Lösung einen schönen hellgrünen, amorphen Niederschlag, der nach dem Trocknen neben H_2SO_4 die Zusammensetzung $CuH_4As_2O_6$, resp. $CuAs_2O_4 + 2H_2O$ zeigte, bei 100° 1 Mol. H_2O, bei ca. 200° das zweite Molekül aber unter gleichzeitiger Bildung eines Sublimates von As_2O_3 verlor.

	Berechnet für $Cu(AsO_2)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
CuO	25,30	24,81 %
As_2O_3	63,21	63,11 „
H_2O	11,49	11,75 „
	100,00	99,67 %.

Die Analyse erfolgt in der Weise, dass das arsenigsaure Kupfer mit 3 Theilen Natrium-Kaliumcarbonat und 1 Theil KNO_3 im Porzellantiegel geschmolzen und die erhaltene Schmelze wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Die Bestimmung des Arsens geschah als arsensaures Ammoniak-Magnesium, die Ermittlung des Kupfergehaltes auf elektrolytischem Wege.

Zu erwähnen ist noch, dass nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, die Verbindung $CuHAsO_3$, wenigstens nicht in nur einigermassen reinem Zustande, erhalten wird, wenn man eine wässrige Lösung von arseniger Säure mit Kupferoxyd-Ammoniak, resp. mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak vermischt. Die vom Verfasser so erhaltenen Niederschläge zeigten im Verhältniss des $Cu : As_2O_3$ die mannigfachste Zusammensetzung, ganz besonders aber dann, wenn man zu einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak Kupfersulfat-, resp. Kupferchloridlösung zufügte.

Arsenigsaures Silber.

1. ortho-Verbindung, Ag_3AsO_3.

Nach Kühn[1]) erhält man das Silberorthoarsenit, indem man eine Lösung von arseniger Säure in ammoniakalische Lösung von Silbernitrat eingiesst. Filhol[2]) erhielt dasselbe Salz. Bloxam[3]) stellte das Salz auf ganz ähnliche Weise dar.

[1]) Arch. Pharm. **2**, 69, 267; JB. 1852, 378.
[2]) Journ. Pharm. [3] **14**, 331; JB. 1847/48, 424; Ann. Chem. **68**, 311
[3]) Chem. Soc. **15**, 281; dies. Journ. **87**, 117.

Wöhler[1]) löst zur Darstellung von Silberarsenit aus antimonhaltiger arseniger Säure letztere in Ammoniak, kocht bis zur Vertreibung des meisten NH_3 und Ausscheidung von viel As_2O_3, setzt der Lösung einen Ueberschuss von Silbernitrat zu und fällt das Filtrat von dem gelblich weissen, antimonhaltigen Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz von NH_3. Vergl. Gmelin-Kraut 3, 979.

Der Verfasser erhielt sowohl nach der Filhol'schen Vorschrift, wie auch nach der von Kühn und Bloxam das Salz rein mit den von den Darstellern beschriebenen Eigenschaften, die gleiche Verbindung entstand aber auch, wenn man eine neutrale oder ganz schwach saure Silberlösung mit einer Lösung von K_3AsO_3, Na_3AsO_3 oder $(NH_4)_3AsO_3$, (Näheres vergl. bei diesen Salzen) versetzt wurde.

Gelbgrüner Niederschlag, der dem Lichte ausgesetzt, allmählich einen dunkleren Ton annimmt. Im Wasser und stark verdünnten Säuren nur wenig löslich, in Ammoniak und Säuren leicht löslich, aus ersterer Lösung scheidet sich beim Erwärmen auf ca. 60° metallisches Silber aus. Kalilauge wirkt schon in der Kälte zersetzend, jedenfalls ist Silberarsenit nicht, wie von Reynoso[2]) angegeben wird, in Kalilauge ohne Zersetzung löslich. Vergl. Wöhler a. a. O.

Durch Behandeln mit Salpetersäure wird die Verbindung in arsensaures Silber übergeführt. Beim Erhitzen auf 150° schwärzt sich das Salz unter Bildung von arsensaurem Silber, metallischem Silber und eines Sublimates von As_2O_3.

Analyse. Das Salz wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber durch Salzsäure als AgCl gefällt; Arsen wurde als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		Verfasser:	Bloxam:
Ag_2O	77,83	77,31	—
As_2O_3	22,17	22,25	22,19 %
	100,00	99,56	—.

1. Pyroarsenigsaures Silber, $Ag_4A_2O_5$.

Pasteur[3]) erhielt die Verbindung durch Vermischen einer Silberlösung mit einer Lösung von $K_4As_2O_5$ als gelben Nieder-

[1]) Ann. Chem. **101**, 363; JB. 1857, 257.
[2]) Compt. rend. **31**, 68; JB. 1850, 317.
[3]) Journ. Pharm. **13**, 397.

schlag. Das gleiche Salz soll sich nach Pasteur bilden, wenn man eine Silberlösung mit saurem arsenigsaurem Ammonium fällt. Vgl. auch Girard[1]).

Der Verfasser konnte diese Verbindung, entsprechend den Angaben von Bloxam, nicht erhalten. Beim Fällen einer neutralen Silberlösung mit $K_4As_2O_5$ wurde stets ein Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3AsO_3 erhalten. Vermuthlich verläuft die Abscheidung von Ag_3AsO_3 unter gleichzeitiger Bildung von $KAsO_2$:

$$K_4As_2O_5 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3 + 3KNO_3 + KAsO_2.$$

2. $Ag_6As_4O_9$.

A. Girard[2]) beschreibt ein Salz der obigen Zusammensetzung, das er durch Fällen einer Silbernitratlösung mit arsenigsaurem Kalium bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniumnitrat unter Ammoniakentwickelung erhielt. Die Verbindung bildet einen weissen Niederschlag, der sich am Licht und beim Erwärmen schwärzt, in Ammoniak und überschüssigem Kaliumarsenit löst, beim Erhitzen ein Sublimat von As_2O_3 liefert und einen rothen schmelzbaren Rückstand hinterlässt.

Der Verfasser konnte diese Angaben nicht bestätigen. Versetzt man eine mit einem Ueberschuss von Ammoniumnitrat versetzte Silbernitratlösung mit Kaliumarsenit, so erhält man keinen weissen, sondern einen deutlich hellgelbgefärbten Niederschlag, dessen Zusammensetzung als Ag_3AsO_3 gefunden wurde; eine Entwickelung von Ammoniak konnte ebenso wenig beobachtet werden.

Arsenigsaures Gold.

1. Auriorthoarsenit, $AuAsO_3 + H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von Goldchlorid in 50proc. Alkohol vorsichtig mit einer Kaliumorthoarsenitlösung, so erhält man einen hellbraungelben Niederschlag, der sich schon bei 20° nach einiger Zeit, sofort bei gelindem Erwärmen unter

---

[1]) Compt. rend. **34**, 918; JB. 1852, 379.

[2]) Compt. rend. **34**, 918; dies. Journ. **57**, 45.

Abscheidung von Arsengold und Gold zersetzt, und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, in Ammoniak, verdünnten Säuren und in Wasser sehr leicht löst.

Die Untersuchung bot zunächst dadurch Schwierigkeiten, dass es nicht gelang, die Substanz neben Schwefelsäure ohne Zersetzung zu trocknen, ein Erhitzen der Substanz auf 100° war, wie aus der oben beschriebenen, schon bei viel niedrigerer Temperatur beginnenden Zersetzung hervorgeht, ausgeschlossen. Lufttrocken zeigte das Salz die obige Zusammensetzung. Behufs Ermittlung des Goldgehaltes wurde die Substanz im offenen Porzellantiegel geglüht; es zeigte sich hierbei aber, dass das erhaltene Gold selbst nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen noch Arsen enthielt.

Ein weiterer Versuch, den Goldgehalt auf elektrolytischem Wege zu ermitteln, nachdem die arsenige Säure durch Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt war, misslang ebenfalls, da mit dem Golde gleichzeitig der grösste Theil des Arsens ausgeschieden wurde.

Die fein vertheilte Verbindung wurde nun in einer mit 2 Kugeln versehenen, mit dem abwärts gebogenen Theil in eine geeignete Vorlage mündenden Röhre in einem langsamen, trocknen Chlorstrom längere Zeit erhitzt. Vergl. Fresenius, quant. Analyse 1, 631. Das flüchtige Chlorarsen wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, Schwefelwasserstoff eingeleitet und in üblicher Weise als As_2S_3 bestimmt. Aus der Goldlösung wurde metallisches Au durch Versetzen mit einer klaren Auflösung von Ferrosulfat ausgeschieden und als solches gewogen.

	Berechnet für $AuAsO_3 + H_2O$:	Gefunden:
Au_2O_3	65,34	65,22 %
As_2O_3	29,34	29,06 „
H_2O	5,32	5,24 „
	100,00	99,52 %.

Arsenigsaures Thallium.

Thalloorthoarsenit, Tl_3AsO_3.

Erhitzt man einige Krystalle von Thallosulfat mit Kalilauge bis zum Kochen, verdünnt mit Wasser und kocht wieder, bis vollständige Lösung eingetreten und fügt zu dieser Lösung eine Auflösung von As_2O_3 in Wasser, so entsteht ein gelbrother Niederschlag. — Nach dem Trocknen gepulvertem Kaliumbichromat ähnlich sehender amorpher Niederschlag. Besser erhält man dieselbe Verbindung und zwar in schönen gelbrothen Nädelchen, wenn man Thallosulfat mit Kaliumorthoarsenit kocht und tropfenweise Kalilauge zufügt. Beim Auflösen von Thalliumchlorür in Kalilauge und Zufügen von

Kaliumarsenit entsteht dieselbe Verbindung; in Wasser und Alkohol schwer, in verdünnten Säuren, besonders in H_2SO_4 leicht löslich.

Wenn in dem Handbuche für analytische Chemie von H. Rose, bearbeitet von Finkner, 6. Aufl. 2, 147 gesagt wird: Die Verbindungen des Thalliums und die Eigenschaften desselben sind noch zu wenig untersucht, um mit Sicherheit genaue Methoden angeben zu können, wie man dasselbe am besten quantitativ aus seinen Verbindungen ausscheidet und es von anderen Stoffen trennt", so gilt dieser Ausspruch für die Trennung des Thalliums von Arsen, wie die folgenden zahlreichen Versuche zeigen, ganz besonders.

Zunächst wurde versucht, die Verbindung nach der von Rose 2, 932 vorgeschlagenen Methode zu analysiren.

Man leitet in eine hinreichend saure Lösung Schwefelwasserstoff, behandelt den Niederschlag der Schwefelmetalle einige Male abwechselnd mit HCl und Ammoniak. Es ist dann das Thallium in der sauren, und das Arsen in der alkalischen Lösung enthalten. Obwohl die eben beschriebene Behandlungsweise in ausgedehnter Weise (10 bis 12 Mal) in Anwendung gebracht wurde, gelang es nicht, eine von Arsen absolut freie Thalliumlösung zu erhalten. Die Thalliumlösung zeigte nach der Bettendorf'schen Methode stets eine starke und charakteristische Arsenreaction, eine scharfe quantitative Trennung wurde also nicht erzielt.

Die von Kulmann zur Bestimmung des Thalliums, allerdings nur für Verbindungen mit organischen Säuren angewandte Methode (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 211) lieferte ebenfalls für die Analyse des Thallinmarsenits kein brauchbares Resultat. Das Chlorthallium schied sich zwar leicht aus, es gelang aber nicht, dasselbe durch langes Waschen mit Alkohol vom spec. Gew. 0,8 von arseniger Säure zu befreien. — Carstanjen[1]) schlägt als sicherstes und in den meisten Fällen anwendbares Mittel die Wägung als Thallosulfat vor.

Der Versuch, Thalliumarsenit in der vorgeschlagenen Weise zu analysiren, lieferte in diesem Falle ebenfalls kein befriedigendes Resultat. Wie der Verfasser bei seinen Untersuchungen der Verbindung von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 283) gezeigt, ist die Verbindung von SO_3 und As_2O_3, die sich auch hier bilden muss, erst bei sehr boher Temperatur, bei der auch das Thalliumsulfat sich zu zersetzen beginnt, flüchtig. Eine Trennung des Thalliums von Arsen gelang in keiner Weise.

Wie J. W. Gunning[2]) beobachtete, lässt sich Thallium von Arsen selbst in saurer Lösung durch H_2S deshalb nicht trennen, weil mit Schwefelarsen stets Schwefelthallium ausfällt. R. Röttger[3]) machte ähnliche Beobachtungen. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch

---

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 73.
[2]) Chem. News 17, 138.
[3]) Ann. Chem. 128, 289.

eine schwach salzsaure Lösung des Thalliumarsenits erhält man, wie Gunning angiebt, einen hellröthlichen Niederschlag, fügt man zu einer Lösung von Thalliumarsenit etwas Thallium-Kaliumchloridlösung und leitet nun Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen bräunlichrothen Niederschlag. Beide Niederschläge besassen keine constante Zusammensetzung. Die Annahme von Gunning, dass von Thallium ausser dem schwarzen Sulfür noch ein anderes von derselben Zusammensetzung, aber von röthlicher Farbe existire, erscheint sehr wahrscheinlich, es wäre sonst jedenfalls kein Grund einzusehen, warum bei einem grossen Ueberschuss von Thallium in arsenigsaurer Lösung ein wesentlich anders gefärbter Niederschlag erhalten wird, als wenn Thallium und Arsen etwa in gleichen Mengen in der Lösung enthalten sind; eine auffallende Thatsache ist, dass in letzterem Falle nur ganz geringe Menge Schwefelthallium im Verhältniss zum Schwefelarsen ausgefällt wird und dass selbst ein sehr bedeutender Ueberschuss von arseniger Säure nicht alles Thallium zum Ausfällen bringen kann. Gunning versucht dies eigenthümliche Verhalten durch Annahme einer Molekularverbindung (Molekular compound) zu erklären. Eine genügende Erklärung ist dabei wohl aber kaum gegeben, da das Schwefelarsen nicht seiner Quantität entsprechend wirkt, sondern nur im Stande ist, die Bildung von verhältnissmässig recht geringen Mengen des hellgefärbten Thalliumsulfürs zu bewirken. —

Nunmehr wurde versucht, die Schwefelverbindungen des Thalliums und Arsens durch Digestion mit Ammoniumcarbonat von einander zu trennen. Zu dem Zwecke wurden 0,8632 Grm. Tl_2SO_4 und 0,2765 Grm. As_2O_3 durch Ammoniak in Lösung gebracht, mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt, auf ca. 60° erwärmt, H_2S eingeleitet, nochmals erwärmt und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt. Obwohl wiederholt mit Ammoniumcarbonat digerirt und ausgewaschen, deutete die hellbraungelbe Farbe des Niederschlages auf einen Gehalt von Schwefelarsen, der durch die qualitative Prüfung, wenn auch nur in verhältnissmässig geringen Mengen, nachgewiesen wurde.

Die von J. H. Long[1]) angegebene Methode erwies sich schliesslich als die einzige, die in diesem Falle zu einem brauchbaren Resultate führte. Die warme Thalliumarsenitlösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium versetzt und das Thalliumjodür nach vollständigem Erkalten abfiltrirt, mit 50procent. Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 120° gewogen.

Die Bestimmung des Arsens erfolgte auf maassanalytischem Wege mit Jodlösung.

	Berechnet für Tl_3AsO_3:	Gefunden: 1.	2.
Tl_2O	86,53	86,345	86,355 %
As_2O_3	13,47	12,925	13,309 „
	100,00	99,270	99,664 %.

[1]) Journ. anal. chem. **2**, 243; Zeitschr. analyt. Ch. **30**, 343.

Arsenigsaures Zinn.

Ueber die Verbindung des Zinns mit der arsenigen Säure konnte der Verfasser nur eine Bemerkung in der Literatur auffinden und zwar von Berzelius in seinem Lehrbuch (Uebersetzung von F. Wöhler, 1826, 2, 1. Abth. S. 839), die lautet: „Arsenigsaures Zinnoxyd ist nicht untersucht."

Arsenigsaures Zinnoxydul. Stannoorthoarsenit, $Sn_3(AsO_3)_2 + 2H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung von Zinnchlorür-Kaliumchlorid in verdünnter Kaliumchloridlösung eine Lösung von arseniger Säure in Wasser tropfenweise hinzu, so erhält man nach einiger Zeit einen Niederschlag von der obigen Zusammensetzung.

Feinkörniger, amorpher, weisser Niederschlag, der in verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in überschüssiger arseniger Säure leicht, in Wasser wenig löslich ist.

Die lufttrockne Verbindung wurde nach der von Lenssen[1]) angegebenen Methode ausgeführt.

Zu dem Zwecke wurde das Stannoarsenit in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte und hierauf mit gelbem Schwefelammonium digerirte, klare Lösung wurde mit Magnesiamixtur versetzt und das Arsen in üblicher Weise als arsensaure Ammoniak-Magnesia ermittelt. Beim Ansäuern des hier erhaltenen Filtrates scheidet sich Zinn als Schwefelzinn aus, letzteres wurde in der von H. Rose angegebenen Weise unter Zusatz von Ammoniumcarbonat behandelt und gewogen.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz auf 100°, wobei allerdings eine von einer beginnenden Zersetzung herrührende minimale Graufärbung beobachtet werden konnte, bestimmt.

	Berechnet für $Sn_3(AsO_3)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
SnO	63,13	62,97 %
As_2O_3	31,20	31,01 „
H_2O	5,67	5,56 „
	100,00	99,54 %.

[1]) Anal. d. Chem. u. Pharm. **114**, 116; vergl. auch Fresenius, Quant. Analyse **1**, 635.

Arsenigsaures Zinnoxyd, Stanniarsenit, $Sn_3(AsO_3)_4 + 5^1/_2 H_2O$ (?).

Löst man Zinntetrachlorid mit der etwa gleichen Menge von Natriumchlorid in Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und fügt hierzu eine wässrige Lösung von arseniger Säure, so erhält man einen dicken, flockigen, schneeweissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung, wie oben angegeben, ermittelt wurde.

Analyse. Die Untersuchung wurde in gleicher Weise, wie beim Stannoarsenit angegeben, ausgeführt.

	Berechnet für $Sn_3(AsO_3)_4 + 5^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
SnO_2	47,54	47,15 %
As_2O_3	41,97	42,05 „
H_2O	10,49	10,47 „
	100,00	99,67 % .

Arsenigsaures Blei.

1. Bleiorthoarsenit, $Pb_3(AsO_3)_2 + H_2O$.

Die Verbindung wurde vom Verfasser, wie von Kühn und Streng[1]) beschrieben, erhalten, es gelang ihm aber nicht, durch Auswaschen alles Alkali in wünschenswerther Weise zu beseitigen. Völlig rein wurde die Verbindung jedoch durch Wechselzersetzung einer verdünnten Bleinitratlösung mit Kaliumorthoarsenit erhalten.

$$3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,K_3AsO_3 = Pb_3(AsO_3)_2 + 6\,KNO_3.$$

Weisser, in Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht löslicher Niederschlag. Eine Schwarzfärbung durch das Licht konnte Verfasser nicht beobachten, dieselbe trat aber sehr bald beim Erhitzen ein, weswegen auch für die Analyse nur lufttrockene Substanz zur Anwendung gelangte.

Analyse. Die Untersuchung erfolgte, wie von Fresenius[2]) angegeben; Arsen wurde als arsensaure Ammoniak-Magnesia, Blei als Bleisulfat bestimmt.

	Berechnet für $Pb_3(AsO_3)_2 + H_2O$:	Gefunden:
PbO	75,57	75,02 %
As_2O_3	22,40	22,54 „
H_2O	2,03	1,99 „
	100,00	99,55 %.

[1]) Arch. Pharm. 119, 267.

[2]) Quantitative Analyse 1, 625.

2. Bleimetaarsenit, $PbAs_2O_4$.

Nach Berzelius[1]) wird die Verbindung erhalten, wenn man eine neutrale Bleisalzlösung mit wässrigem Ammoniak, das in Hitze mit arseniger Säure gesättigt wurde, behandelt. Nach Filhol[2]) erhält man dieselbe Verbindung durch Wechselzersetzung eines neutralen Bleisalzes mit Kaliummetaarsenit $KAsO_2$. Kühn[3]) stellt das Salz durch Fällen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer siedend gesättigten Lösung von arseniger Säure dar.

Der Verfasser prüfte nun das Verfahren von Berzelius und erhielt das Salz, wie von letzterem angegeben. — Die Verbindung wird nach Schafarik[4]) aus verdünnten Lösungen als grobkörniges Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskope als warzigrauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt, erschien. Der Verfasser konnte eine nur einigermaassen deutlich krystallische Structur unterm Mikroskope nicht beobachten. Wie von Berzelius angegeben enthält das Salz 52,64 % Pb und 47,36 % As_2O_3.

3. Bleipyroarsenit, $Pb_2As_2O_5$.

Die Herstellung des Salzes gelang dem Verfasser nach den von Berzelius[5]) und Filhol[6]) beschriebenen Methoden; am geeignetsten erscheint ihm die Herstellung nach Filhol, der ein neutrales Bleisalz mit $K_4As_2O_5$ zersetzt. Simon[7]) macht die Angabe, dass durch Ueberleiten von arseniger Säure über glühendes Bleioxyd bei richtigem Verhältniss der beiden Componenten sich Bleipyroarsenit bilde. Der Verfasser erhielt nach dieser Angabe ein aus Bleioxyd, arseniger und viel Arsensäure bestehendes Produkt.

Bloxam[8]) beschreibt weiter ein Bleiarsenit, das entsteht, wenn man zweifach arsenigsaures Kali (?) oder anderthalb

---

[1]) Gmelin-Kraut, 1, 283.
[2]) Journ. Pharm. [3] 14, 331; JB. 1847/48.
[3]) Arch. Pharm. 119, 267.
[4]) Wien. Acad. 47, 2, 256; JB. 1863, 16.
[5]) Ann. Chim. Phys. 11, 233.
[6]) Journ. Pharm. [3] 14, 331; JB. 1847/48, 424.
[7]) Pogg. Ann. 40, 336.
[8]) Dies. Journ. 87, 117.

arsenigsaures Natron (?) mit Bleinitrat vermischt, und bei 100° die Zusammensetzung $Pb_3H_6As_4O_{12}$ oder $Pb_3As_4O_9 + 3H_2O$ zeigt.

Welche Kalium- resp. Natriumverbindung von Bloxam eigentlich angewendet wurde, ist nicht ersichtlich. Dem Verfasser gelang es nicht, mit Hülfe eines Alkaliarsenites unter Anwendung eines Ueberschusses von arseniger Säure — denn als saures Salz muss die Bloxam'sche Verbindung doch wohl aufgefasst werden — ein Salz von der beschriebenen Zusammensetzung zu erhalten.

Wismutharsenit, $BiAsO_3 + 5H_2O$ (?).

Versetzt man eine Lösung von Wismuth-Natriumchlorid in Natriumchloridlösung mit wässriger arseniger Säure, so erhält man einen weissen Niederschlag, der annähernd die Zusammensetzung $BiAsO_3 + 5H_2O$ (lufttrockenes Salz) besitzt. Eine absolute Reindarstellung dieser Verbindung gelang nicht, stets zeigte das Salz einen etwas höheren Wismuthgehalt, als der obigen Formel entsprach; der Wassergehalt erwies sich ebenfalls als nicht constant, wenngleich die Differenzen sich hier in ziemlich engen Grenzen bewegten.

Chromarsenit.

R. H. C. Neville[1]) erhielt das arsenigsaure Chromoxyd durch Einwirkung einer heissen und concentrirten Lösung von reiner Chromsäure auf eine heisse, nahezu gesättigte Lösung von arseniger Säure (?). Die Lösung wird grün und bleibt durchsichtig; wird dieselbe jedoch längere Zeit nahe beim Siedepunkt erhalten, so tritt Trübung ein und arsenigsaures Chromoxyd scheidet sich als dunkelgrünes Pulver aus.

Wie leicht vorauszusehen, konnte der Verfasser in der beschriebenen Weise die obige Verbindung nicht erhalten. Der beim Kochen und auch ohne letztere Manipulation sich ausscheidende Niederschlag bestand aus Chromhydroxyd und enthielt, in der genügenden Weise von der gleichzeitig entstandenen Arsensäure durch Waschen befreit, absolut kein Arsen.

[1]) Chem. News 34, 220; JB. 1876, 248.

Arsenigsaures Mangan.

1. Manganorthoarsenit, $Mn_3(AsO_3)_2 + 3H_2O$.

Eine durch Essigsäure nahezu neutralisirte Lösung von Kaliumorthoarsenit erzeugt in einer Manganacetatlösung einen hellrothen Niederschlag, der mit 50proc. Alkohol ausgewaschen, neben Schwefelsäure und in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, die obige Zusammensetzung besitzt.

Hellrothbraunes Pulver, das in feuchtem Zustande sich schnell an der Luft unter Braunfärbung oxydirt; dieselbe Erscheinung tritt beim Erhitzen auf 50° ein.

	Berechnet für $Mn_3(AsO_3)_2 + 3H_2O$:	Gefunden:
MnO	45,77	45,31 %
As_2O_3	42,62	42,61 „
H_2O	11,61	11,57 „
	100,00	99,49 %.

2. Saures Manganpyroarsenit, $Mn_3H_2As_4O_{10} + 4H_2O$.

Nach Stein[1]) bewirkt arsenigsaures Ammoniak in Manganoxydullösung einen blassrothen Niederschlag, der an der Luft schnell braun wird. Setzt man ihn länger der Einwirkung der Luft in der Flüssigkeit oder auf dem Filter aus, so wird er schwarz. Bei abgehaltener Luft ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, lässt sich seine Formel durch $Mn_3H_2As_4O_{10} + 4H_2O$ oder $Mn_3As_4O_9 + 5H_2O$ ausdrücken.

Der Verfasser konnte auf Grund der Stein'schen Angaben zu einer einheitlich zusammengesetzten Verbindung nicht gelangen; die Niederschläge enthielten stets bedeutend mehr Mangan, als der obigen Formel entsprach. — Beim Abdampfen des eben beschriebenen Salzes mit einem Ueberschuss von Salzsäure glaubt Stein eine neue Modification der arsenigen Säure erhalten zu haben. Die arsenige Säure bildete feine, krystallinische Flocken. Die Krystalle besassen jedoch so geringe Dimensionen, dass sie selbst unter dem Mikroskope nicht deutlich von einander getrennt erschienen; sie lösten sich sehr schnell in Säuren, Alkalien und auch, doch weniger, in Wasser auf.

So interessant diese Beobachtung erschien, war der Ver-

[1]) Ann. Chem. 74, 222.

fasser doch nicht im Stande, dieselbe bestätigen zu können; er erhielt zwar ebenfalls ein krystallinisch flockiges Sublimat, die Bestandtheile desselben waren jedoch arsenige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Wasser, wodurch wohl die von Stein beobachtete leichte Löslichkeit in Wasser genügend erklärt erscheint. Offenbar bildet sich beim Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure Arsentrichlorid, des durch Wasser wiederum in As_2O_3 und HCl zerfällt.

Stein, a. a. O., fand das Manganpyroarsenit folgendermassen zusammengesetzt:

	Berechnet für $Mn_3As_4O_9+5H_2O$:	Gefunden: (Stein)
MnO	30,73	29,69 %
As_2O_3	56,43	58,50 „
H_2O	12,84	11,81 „
	100,00	100,00 %.

Arsenigsaures Eisen.

Wittstein[1]) giebt an, dass eine möglichst neutrale Lösung von arseniger Säure in Ammoniak mit Eisensulfat einen grünlich weissen Niederschlag liefert, der an der Luft schnell braun wird.

Nach Simon[2]) entsteht arsenigsaures Eisenoxyd als gelbbrauner Niederschlag, wenn man zu einer Auflösung von Eisenacetat arsenigsaures Ammoniak, oder erst arsenige Säure und dann vorsichtig Ammoniak zusetzt. Die gleiche Verbindung soll sich nach Gouibourt[3]) beim Schütteln von frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit wässriger arseniger Säure bilden. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Berthold[4]) besitzen die eben beschriebenen Niederschläge die Zusammensetzung $4Fe_2O_3 . As_2O_3 + 5H_2O$. Von einem Salz der arsenigen Säure kann also wohl kaum gesprochen werden. Einen weiteren Niederschlag von der Zusammensetzung

$$2Fe_2O_3 . 3As_2O_3 + 7H_2O$$

beschreibt Guibourt.[5]) Derselbe wurde erhalten, wenn man

[1]) Chem. Centr. **1853**, 367.
[2]) Pogg. Ann. **40**, 441.
[3]) Journ. chim. méd. **15**, 306.
[4]) Bunsen u. Berthold, „Das Eisenoxydhydrat", Göttingen 1834.
[5]) A. a. O.; N. Br. Arch. **23**, 69.

zu einer mit Ammoniak (!) neutralisirten Ferrisulfatlösung eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in heisser Natronlauge fügte; erst nach 12stündigem Stehen entsteht ein Niederschlag. —

Obwohl die Darstellung eines einheitlich zusammengesetzten Eisenarsenites ganz besonderes Interesse bot, weil dadurch möglicherweise die von Bunsen im Jahre 1834 ermittelte und vorzüglich bewährte Wirkung des frisch gefällten Eisenhydroxydes als Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure eine genügende Erklärung finden konnte, so ist es dem Verfasser doch auf keine Weise gelungen, ein einheitlich zusammengesetztes Salz herzustellen. — Wie schon von Guibourt und Bunsen a. a. O. festgestellt wurde, kann man 1 Theil arsenige Säure seiner wässrigen Lösung mit Hülfe von 10 bis 12 Theilen Eisenoxydes, in Form des Hydrates, entziehen.

Gestützt auf diese Erfahrung und auf die Beobachtung von Gosio[1]) unterwarf der Verfasser arsenige Säure gemengt mit der 15fachen Menge Eisenhydroxydes der Einwirkung eines Schimmelpilzes (Aspergillus fumigatus). Ohne Zusatz von Eisenhydroxyd entwickelte die genannte Pilzart aus mit feingepulverter arseniger Säure vermischter Nährgelatine schon nach kurzer Zeit arsenwasserstoffhaltige Gase, was deutlich am Geruch, sowie durch Einwirkung auf Silbernitrat nachzuweisen war. Bei Gegenwart von Eisenhydroxyd konnte jedoch nach längerem Stehen keine Spur von arsenwasserstoffhaltigen Gasen wahrgenommen werden; interessant zu beobachten war ferner das sehr schnelle Zugrundegehen der Pilzculturen, sobald Arsenwasserstoff sich bildete, während die arsenige Säure scheinbar keinen schädlichen Einfluss auf die Entwickelung der Mikroorganismen ausübte. In dem vorliegenden Falle verhinderte das Eisenoxyd offenbar die Reduction der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff und somit einen schädigenden Einfluss auf die Pilze.

Nach den Beobachtungen von Binz und H. Schulz wird die arsenige Säure im lebenden Organismus erst rasch zu Arsensäure oxydirt und diese wiederum zu arseniger Säure reducirt; man erklärt die auffallend heftigen physiologischen Wirkungen

[1]) Ber. 1892, S. 346.

selbst kleiner Dosen arseniger Säure damit, dass im Organismus das Arsenik als Träger von energisch bewegtem Sauerstoff auftrete. Viel verständlicher erscheint aber die äusserst giftige Wirkung, wenn man die Reduction eines Theiles der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff, der in ganz geringen Mengen schon tödtlich zu wirken vermag, annimmt. Für diese Annahme spricht auch die Thatsache, dass der bei weitem grössere Theil der arsenigen Säure im Magen des getödteten Organismus unzersetzt wiedergefunden wird, während die im weiteren Verlaufe eintretende Mumification den Beweis bringt, dass das Arsen in Kürze sich sehr schnell im ganzen Körper verbreitet haben muss, wie man es nur bei Vergiftungen mit gasförmigen Körpern, z. B. Kohlenoxyd, beobachtet.

Die günstige Wirkung des Eisenhydroxydes bei Vergiftungen mit arseniger Säure ist dann in einfachster Weise dadurch erklärt, dass es die Reduction der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff verhindert. Jedenfalls bildet die arsenige Säure mit Eisenhydroxyd keine dauernd unlösliche Verbindung; bringt man Eisenhydroxyd mit arseniger Säure in den Dialysator, so kann man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit arsenige Säure nachweisen. Im Organismus muss also das frisch gefällte Eisenhydroxyd neben seiner Fähigkeit, sich mit arseniger Säure verbinden zu können, noch andere Wirkungen äussern.

Arsenigsaures Kobalt.

1. Kobaltorthoarsenit, $Co_3(AsO_3)_2 + 4H_2O$.

Wird als Niederschlag erhalten, wenn zu einer Lösung von Kobaltchlorür in 50proc. Alkohol eine durch Essigsäure neutral gemachte Lösung von Kaliumorthoarsenit hinzugefügt wird.

Hellrother Niederschlag, in Wasser etwas, in Säuren leicht löslich; schwärzt sich beim Erwärmen.

	Berechnet für $Co_3(AsO_3)_2 + 4H_2O$:	Gefunden:
CoO	45,35	45,81 %
As_2O_3	40,08	39,54 „
H_2O	14,57	13,98 „
	100,00	99,33 %.

Die Bestimmung der arsenigen Säure erfolgte als As_2S_3; die des Kobaltes als Kobaltinitroso-β-naphtol.[1])

2. Kobaltopyroarsenit, $Co_2As_2O_5$.

Der Verfasser erhielt das Salz durch Fällen einer Kobaltchlorürlösung mit Kaliumpyroarsenit, wie von Girard[2]) beschrieben.

	Berechnet für $Co_2As_2O_5$:	Gefunden:
CoO	43,00	42,87 %
As_2O_3	57,00	56,84 „
	100,00	99,71 %.

3. $Co_3As_4O_9 + 4H_2O$.

Das Salz wird nach Girard (a. a. O.) durch schnelles Eingiessen von Kaliumarsenit in eine mit Chlorammonium versetzte Kobaltchlorürlösung als anfangs blassrother, später dunkler werdender Niederschlag erhalten. Der Verfasser konnte die Verbindung bei Anwendung des Salzes $K_4As_4O_7 + 2H_2O$ nicht darstellen.

Arsenigsaures Nickel.

Nach Girard a. a. O. wird ein Salz von der Zusammensetzung $Ni_2As_2O_5$, also Nickelpyroarsenit, bei der Wechsel-Zersetzung der Lösungen von Kaliumpyroarsenit und Nickelchlorür erhalten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium entsteht das Salz $Ni_3As_4O_9 + 4H_2O$ als grünlich weisser Niederschlag. Girard[3]) erklärt diese Bildung dadurch, dass er eine Umsetzung des Kaliumpyroarsenites mit Chlorammonium zu Kaliummetaarsenit $KAsO_2$, KCl und Ammoniak annimmt. Durch das Kaliummetaarsenit würden zunächst die Salze $Ni_2As_2O_5$ und $Ni(AsO_2)_2$ gebildet, die sich dann zu der in Chlorammonium unlöslichen Verbindung zu $Ni_3As_4O_9$ vereinigten.

Der Verfasser konnte weder mit Hülfe des Kaliumorthoarsenites, noch in der von Girard angegebenen Weise zu einem einheitlich zusammengesetzten Nickelsalze gelangen; es wurden wohl grünlich gefärbte Niederschläge erhalten, die aber

[1]) v. Knorre, Ber. 18, 699.
[2]) Compt. rend. 34, 918.
[3]) Ann. Chem. 84, 254.

in dem Verhältniss von $NiO : As_2O_3$ die mannigfachsten Variationen aufwiesen. In keinem Falle konnte aber die von Girard behauptete Ammoniakentwickelung beobachtet werden.

Arsenigsaures Platin.

Platinorthoarsenit, $Pt_3(AsO_3)_4$.

Wird erhalten, wenn man eine alkoholische Platinchloridlösung mit einer Lösung von arseniger Säure vermischt und absoluten Alkohol zufügt.

Hellgelber Niederschlag, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von arsenhaltigem Platin und Bildung von Arsensäure zersetzt.

Die Untersuchung wurde, wie beim Goldsalz beschrieben, im Chlorstrom ausgeführt.

	Berechnet für $Pt_2(AsO_3)_4$:	Gefunden:
PtO_2	63,19	63,15 %
As_2O_3	36,81	36,52 „
	100,00	99,67 %.

Arsenigsaures Platinoxydammoniak.

Simon[1]) beschreibt die Darstellung dieser Verbindung, wie folgt:

„Man fügt zu einer Platinchloridlösung arsenige Säure und dann vorsichtig Ammoniak. Hierdurch erhält man ein gelbes Präcipitat, welches bald eine lauchgrüne Farbe annimmt, die es auch beim Trocknen behält. Im Glasrohr sublimirt As_2O_3 und NH_4Cl unter Zurücklassung von metallischem Platin ohne Bildung einer arsensauren Verbindung: Die hier vielleicht auffallende Reduction des Platins ist durch das Ammoniak leicht erklärlich. Aus der gleichzeitigen Bildung von Chlorammonium neben A_2O_3 vermuthe ich, dass es eine Verbindung von arsenigsaurem Platin mit Platinchloridammoniak oder von arsenigsaurem Platin mit Chlorammonium gewesen sei.“

In der von Simon angegebenen Weise wurde vom Verfasser allerdings ein gelber Niederschlag, der arsenhaltig war, erhalten. Die mikroskopische Untersuchung des krystallinischen Nieder-

[1]) Ann. Chem. **40**, 441.

schlages ergab jedoch eine grosse Uebereinstimmung mit Ammoniumplatinchlorid und konnte ein Salz von constanter Zusammensetzung nicht dargestellt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit verfolgte der Verfasser den Zweck, zur Klärung der Frage über die Zusammensetzung der Arsenite beizutragen. Durch Neudarstellung einer Anzahl einfach zusammengesetzter ortho-Salze, sowie durch eingehende Untersuchung bekannter Verbindungen konnte in verschiedenen Fällen klargelegt werden, dass die Zusammensetzung der Arsenite nicht so complicirt war, als man aus den verschiedenen Literaturangaben annehmen musste.

Obwohl der Charakter der arsenigen Säure hinreichend deutlich ausgesprochen erscheint, so sind die häufig sich recht widersprechenden Ansichten über Darstellung und Zusammensetzung der Arsenite doch aus dem Umstande recht wohl erklärlich, dass bei der Darstellung die Zusammensetzung der Salze durch ausserordentlich geringfügige Nebenumstände, durch geringe Temperaturschwankungen, Concentration der Lösungen, durch die Art der angewandten Lösungsmittel etc. sehr wesentlich verändert werden kann.

Die Ursachen für die Bildung von Salzen und variablen Mischungen zwischen Säure und Base einerseits, sowie der gebildeten Salze mit Säure oder Basis, oder beiden zusammen andererseits, sind fast durchgängig sehr naheliegende; hierzu kommt, dass die Affinität zwischen Säure und Base eine sehr geringe ist, so dass die Salze schon häufig wieder durch die Kohlensäure des Luft zersetzt, oder durch Oxydation in arsensaure Salze übergeführt werden. Dass unter diesen Umständen Salze mit scharf ausgeprägtem Charakter nicht entstehen können, bedarf keines weiteren Beweises.

Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe;

(I. Theil)

von

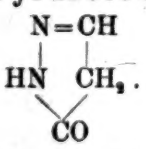
R. von Rothenburg.

(Eingegangen am 12. August 1894.)

In einer langen Reihe glänzender Experimentaluntersuchungen hat L. Knorr die sauerstoffhaltigen Derivate des Pyrazols, soweit dieselben vom Phenylhydrazin deriviren, die „Pyrazolone“ und „Pyrazolidone“, studirt. Es musste daher von Interesse sein, besonders da das Antipyrin eine so grosse therapeutische Verwerthung gefunden, die allereinfachsten Substanzen dieser Körperklasse, die durch ihre Reactionsfähigkeit besonders zu experimentellen Versuchen einlud, kennen zu lernen. Durch eine Serie kurzer, skizzenhafter Abhandlungen in den Berliner Berichten[1]) habe ich über die Darstellung des Pyrazolons und seiner einfachsten Derivate Mittheilungen gemacht, die ich im Folgenden ausführlich im Zusammenhange wiedergebe.[2])

I_1. Ueber das Pyrazolon.

Pyrazolon,

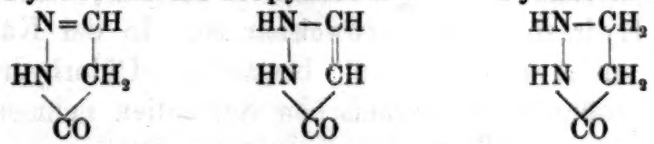


Bildungsweisen. Durch Kalksalzdestillation der (3)-Carbonsäure, durch Oxydation des Pyrazolidons (s. u.); mittelst

[1]) Ber. 25, 3441; 26, 415, 868, 1719, 1722, 2053, 2972; 27, 471, 782, 783, 790, 1098.

[2]) Ich bediene mich auch hier der Ber. 27, 957 gegebenen Nomenclaturprincipien, indem ich nenne:

Pyrazolon und Isopyrazolon Pyrazolidon;



und mit dem der (CO)-Gruppe benachbarten (N)-Atom mit (1) beginnend über das zweite (N)-Atom fortschreitend zähle.

Hydrazinhydrat aus Propiolsäure, resp. deren Ester, aus Cumalinsäure und β-Aldoximessigsäure, resp. deren Estern.

Darstellung: a) Aus der Pyrazolon-(3)-Carbonsäure. Man verseift deren Ester mit genau einem Molekül verdünnter Natronlauge, indem man etwa $^1/_2$—1 Stunde lang kocht; alsdann bringt man das Gemisch im Wasserbade zur Staubtrockne und vermischt dasselbe feinst pulverisirt mit dem 5—10 fachen Gewichte feinst zerriebenen Natronkalks. Die Innehaltung dieser Maassregeln ist zur Erzielung einer erträglichen Ausbeute absolut nothwendig; werden dieselben ausser Acht gelassen, so bilden sich nur Spuren des am Geruch kenntlichen Pyrazolons. Dann destillirt man im Kohlensäurestrom nicht zu rasch unter Vorlage eines Kühlers aus einem Rohr im Verbrennungsofen. Das Pyrazolon schwimmt als braunes Oel auf geringen Mengen Wasser. Nebenher tritt in sehr erheblichen Mengen Ammoniumcarbonat auf. Das Pyrazolon nimmt man in Aether auf, trocknet mit neutralem Chlorcalcium und fractionirt.

b) Aus β-Aldoximessigsäure. Man bereitet dieselbe nach H. v. Pechmann's[1]) Angabe. Eine Isolirung derselben ist nicht nöthig, das mit Essigsäure neutralisirte Reactionsgemisch versetzt man direct mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat. Umsetzung tritt sofort ein; die Masse wird noch einige Zeit bei 50°—60° gehalten, dann mit Soda versetzt, und das Pyrazolon im Wasserdampfstrom abgeblasen und wie oben isolirt. Will man die Hydroxylaminabspaltung nachweisen, so ist natürlich Reindarstellung der β-Aldoximessigsäure geboten.

Das Pyrazolon bildet eine leicht bewegliche, am Lichte sich gelbfärbende Flüssigkeit von charakteristischem, sehr intensivem Geruch; es wird in einer Kältemischung nicht fest und siedet bei 759 Mm. Druck bei 156°—157°. Sonderbarer Weise ist es gegen conc. Salzsäure sehr unbeständig; bei 100° wird es völlig zu humusartigen Substanzen zersetzt, wobei abgespaltenes Hydrazin nicht nachweisbar ist. In der Kälte fällt Salzsäure aus Aether ein wenig beständiges Chlorhydrat.

Die gewöhnlichen organischen Solventien nehmen Pyra-

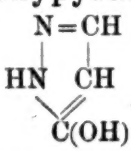
[1]) Ann. Chem. 269, 286.

zolon ausnahmslos sehr leicht auf; auch Wasser löst merkliche Mengen. Der Körper besitzt das spec. Gew. 0,9137 bei 16,5° und hat bitteren Geschmack, der jedoch nicht dem widerlichen des Antipyrins ähnlich ist. Eisenchlorid färbt auch verdünnte Pyrazolonlösung braunroth.

		Berechnet:	Gefunden:
C_3	36	42,9	42,2 %
H_4	4	4,8	5,0 „
N_2	28	33,3	33,6 „
O	16	19,0	19,2 „
	84	100,0	100,0 %.

Salze des Pyrazolons. Pyrazolon löst sich in Säuren und Alkalien und bildet mit ihnen Salze. Bei den letzteren geht das Pyrazolon zweifellos in die zweite Pseudoform (s. u.) eines

(5) Oxypyrazols,



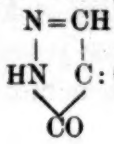
über, indem der Hydroxylwasserstoff ersetzt wird; dass nichts destoweniger durch Einwirkung von Reagentien (4)-Cderivate, z. B. mittelst Diazosalzen entstehen, ist nicht wunderbar, sondern steht in vollkommener Analogie mit der Bildung von Azofarbstoff aus alkalischen Phenollösungen.

Pyrazolonsilbersalz. Fällt aus ammoniakalischer Pyrazolonlösung als käsiger, weisser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag. Die Analysenresultate stimmen annähernd auf ein Doppelsalz $C_3H_4N_2O$, $C_3H_3AgN_2O$. Auch andere Metallsalze fällen Pyrazolonlösung, z. B. Chlorcalcium und Chlorbaryum weiss, Kupfersulfat gelbgrün, Nickelsulfat apfelgrün und Cobaltsalze pfirsichblüthroth. Platinchlorid fällt ein sehr unbeständiges gelbes Doppelsalz.

Allen vorstehenden Beobachtungen entsprechend ergab eine in Victor Meyer's Dampfdichte-Apparat ausgeführte Bestimmung unter Anwendung von Anilin die einfache Molekulargrösse.

Berechnet für $(C_3H_4N_2O)'$:
δ (Luft) 2,905, δ (Wasserstoff) 41,945.
Berechnet für $(C_3H_4N_2O)''$:
δ (Luft) 5,810, δ (Wasserstoff) 83,590.
Gefunden: δ (Luft) 3,059, δ (Wasserstoff) 43,509.

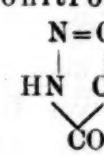
(4)-Benzalpyrazolon,



Entsteht beim Kochen äquivalenter Mengen Pyrazolon und Benzaldehyd oder durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die Componenten. Geringe Menge und unangenehme physikalische Eigenschaften liessen die völlige Reinigung nicht zu, daher das mässigstimmende Analysenresultat. Die Synthese schliesst jedoch, wie das Verhalten, jede andere Möglichkeit aus. Die halbfeste Masse zeigt purpurrothe Farbe.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	16,7	15,9 %.

(4)-Isonitrosopyrazolon,



Man leitet in eine verdünnt alkoholische Pyrazolonlösung salpetrige Säure unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses, welcher den Nitrosokörper leicht unter Ueberführung in schwarze Schmieren zerstört. Diese wie die folgenden Verbindungen sind sehr intensiv gefärbt, besonders beim nachherigen Ausschütteln mit Aether, der rein gelbe, resp. blutrothe Farbe zeigt, und gestatten neben der Eisenchloridreaction selbst den Nachweis der kleinsten Spuren Pyrazolon in grossen Flüssigkeitsmengen.

Der Nitrosokörper zeigt stark saure Eigenschaften und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht oder doch reichlich löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in rostgelben Nadeln vom Schmelzp. 87°.

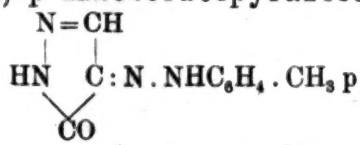
		Berechnet:	Gefunden:
N_3	56	37,2	37,6 %.

Pyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz fällt aus der ammoniakalischen, blaurothen Lösung des Isonitrosopyrazolons mittelst Silbernitrat nach genauem Neutralisiren als roth-

gelbes, körniges Pulver, das beim raschen Erhitzen leicht verpufft.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	49,0	47,8 %.

(4)-p-Azotoluolpyrazolon,



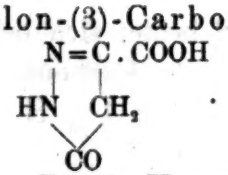
Entsteht, wenn man eine verdünnte Lösung von p-Diazotoluolsalz in eine schwach alkalische Lösung von Pyrazolon unter gutem Rühren einlaufen lässt; den stark sauren Farbstoff fällt man mit Essigsäure; starke Laugen fällen rothgelbe Alkalisalze, Silbernitrat ein Silbersalz (Constitution s. u.). Das neue Derivat krystallisirt aus Alkohol in kleinen, prächtig flimmernden, purpurrothen Krystallblättchen, die bei 219° schmelzen. Es eignet sich gut, um in wässriger Lösung Pyrazolon annähernd zu bestimmen. Bei der Reduction verhält es sich wie ein echter Azokörper (denen zweifellos in freiem Zustande auch allen die Hydrazonformel und chinoïde Constitution zukommt). Das Reductionsprodukt oxydirt sich unter Dunkelfärbung an der Luft, jedenfalls entsteht dabei die Muttersubstanz von Knorrs[1]) Rubazonsäure

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	59,4	59,7 %
H_{10}	10	5,0	5,5 „
N_4	56	27,7	28,2 „
O	16	7,9	6,6 „
	202	100,0	100,0 %.

Auch das (4)-Azobenzolpyrazolon wurde auf analoge Weise als fester, gut krystallisirender Körper gewonnen; es schmolz bei 185°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	29,8	30,3 %.

Pyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Bildungsweisen. Durch Verseifen ihrer Ester; aus Acetylendicarbonsäure und Hydrazinhydrat; in geringer Menge

[1]) Ann. Chem. 238, 160—203.

durch Oxydation von (3)-Methylpyrazolon mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Man kocht den Aethylester einige Zeit mit conc. Salzsäure bis zur völligen Lösung, dann bringt man zur Trockene; vertreibt überschüssige Salzsäure durch mehrfaches Abdunsten mit Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Sprit um. Diese Methode ist der Verseifung mit Alkali vorzuziehen, wenn es sich um Darstellung reiner Säure handelt, da dieselbe sonst sehr schwer frei von anorganischen Bestandtheilen zu erhalten ist. Andererseits ist alkalische Verseifung für Kalksalzdestillation allein zu verwenden, da geringe Mengen anhaftender Säure bei jener ausserordentlich störend wirken und die Ausbeute verschwindend klein machen.

	Berechnet:		Gefunden [1]):	
			1.	2.
C_4	48	37,5	36,6	37,4 %
H_4	4	3,1	3,4	3,2 „
N_2	28	21,9	22,6	22,1 „
O_3	48	37,5	37,4	37,3 „
	128	100,0	100,0	100,0 %.

Salze der Carbonsäure. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, in denen nur die Carboxylgruppe salzbildend wirkt, und basische, denen jedenfalls (5)-Oxypyrazolconstitution zukommt.

Neutrales pyrazolon-(3)-carbonsaures Natrium, $C_3H_3N_2O.COONa$ entsteht beim Verseifen der Ester mit genau 1 Mol. Natronhydrat. Krystallisirt beim Eindampfen in körnigen Massen aus. Reagirt neutral, bildet mit Alkyljodiden die Ester zurück.

	Berechnet:		Gefunden:
Na	23	15,3	15,1 %.

Neutrales pyrazolon-(3)-carbonsaures Ammoniak, $C_3H_4N_2O.COONH_4$. Scheidet sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure über Schwefelsäure in Prismen (resp. Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O) aus.

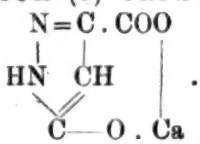
	Berechnet:		Gefunden:
N_3	42	29,0	29,3 %.

[1]) 1 mit Alkali, 2 mit Säure verseift.

Neutrales pyrazolon-(3)-carbonsaures Kupfer, $(C_3H_3N_2O.COO)_2Cu+2H_2O$. Aus Vorigem mit Kupfersulfat. Winzige, blaue Krystallprismen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

		Berechnet:	Gefunden:
Cu	63	18,5	18,3 %.

Basisch-pyrazolon-(3)-carbonsaurer Kalk,



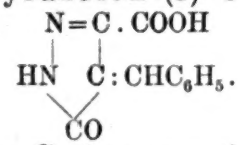
Dieses Salz erhält man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure, die ebenso wie die alkalische gelb ist, mittelst Chlorcalcium. Es liefert bei der Destillation Pyrazolon, während die Carbonsäure, für sich destillirt, nur Schmieren bildet.

		Berechnet:	Gefunden:
Ca	40	24,1	24,4 %.

Basisch-pyrazolon-(3)-carbonsaures Silber, $C_3H_2N_2OAg.COOAg$. Man erhält es durch vorsichtiges Neutralisiren einer mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure mit Essigsäure.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag_2	216	63,2	62,8 %.

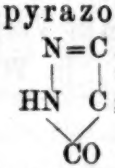
(4)-Benzalpyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Bildet sich aus der Carbonsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit berechneter Menge Benzaldehyd im Oelbade auf 120°—130° oder durch Einwirkung concentrirter Salzsäure. Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer, leicht mit gelber Farbe in Ammoniak und Alkalien löslich. Aus Alkohol scheidet es sich als körniges Pulver vom Schmelzpunkt 243° ab.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	61,1	60,8 %
H_8	8	3,7	3,8 „
N_2	28	13,0	13,3 „
O_3	48	22,2	22,3 „
	216	100,0	100,0 %.

(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonsäure,



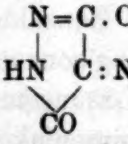
Entsteht am besten durch Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in die in Alkohol aufgeschwemmte Carbonsäure, indem sich alles mit tief rother Farbe löst. Die stark saure Nitrosoverbindung löst sich mit ebenfalls rother Farbe in Eisessig und ätzenden Alkalien, wie in Soda, mit violettrother Farbe in Ammoniak. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in goldgelben Blättchen, die sich bei 215°—219° zersetzen.

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	30,6	30,4 %
H_3	3	2,0	2,3 „
N_3	42	26,8	27,0 „
O_4	64	40,6	40,3 „
	157	100,0	100,0 %.

Silbersalz der (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonsäure, $C_3H_2N_2ONOAgCOOAg$. Das Salz lässt sich erhalten, indem man die ammoniakalische, mit Silbernitratlösung versetzte Lösung der Nitrosoverbindung vorsichtig mit Essigsäure fällt. Es ist ein orangerother, körniger Niederschlag, der beim Erhitzen gelinde verpufft. Das Salz enthält natürlich 2 Atome Silber.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag_2	216	58,2	57,9 %.

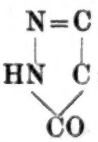
(4)-Azobenzolpyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Entsteht, wenn man in die alkalische Lösung der Carbonsäure die berechnete Menge eines Diazobenzolsalzes einlaufen lässt und für gute Kühlung und Rührung Sorge trägt. Es wird darauf mit Säure gefällt. Der Farbstoff ist sehr schwer löslich, zeigt starksaure Eigenschaften und bildet ein feuerrothes, körniges Pulver (aus Alkohol oder Eisessig) und schmilzt jenseits 250° mit Zersetzung.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	51,7	51,3 %
H_8	8	3,5	3,9 „
N_4	56	24,1	24,2 „
O_3	48	20,7	20,6 „
	232	100,0	100,0 %.

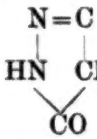
Pyrazolon-(3)-Carbonsäure-(4)-o-Azobenzoësäure,



Entsteht analog der vorigen, wenn man o-Diazobenzoësäure an Stelle der Diazobenzolsalze verwendet. Hat noch ausgeprägter saure Eigenschaften und zeichnet sich von vorhergehender durch grössere Löslichkeit aus. Rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 227°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	31,8	32,1 %.

Pyrazolon-(3)-Carbonsäuremethylester,



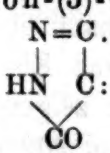
Bildungsweise. Aus Hydrazinhydrat und Oxalessigsäuremethylester, resp. Acetylendicarbonsäuremethylester; aus der Carbonsäure durch Esterificiren.

Darstellung: siehe Aethylester.

Gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 226,5°—227,5°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	42,3	42,1 %
H_6	6	4,2	4,4 „
N_2	28	19,7	20,0 „
O_3	48	33,8	33,5 „
	142	100,0	100,0 %.

(4)-Benzalpyrazolon-(3)-Carbonsäuremethylester,

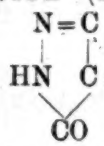


Wird aus dem Ester durch Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Benzaldehyd auf 120°—130° oder mittelst conc. Salz-

säure gewonnen. Ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und bildet ein gelbbraunes Pulver, das bei 250° noch unverändert bleibt.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	12,2	12,7 %.

(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonsäuremethylester,



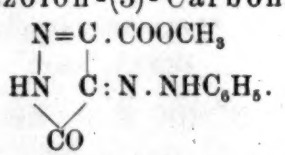
Man leitet gasförmige salpetrige Säure im geringen Ueberschuss in die alkoholische Lösung des Esters. Die Isonitrosoverbindung löst sich in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit tief rother, mit blauvioletter Farbe in Ammoniak. Aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure krystallisirt dieselbe in gelbrothen Warzen vom Schmelzp. 199°—201°, und zeigt ziemlich stark saure Eigenschaften.

		Berechnet:	Gefunden:
N_3	42	24,6	24,9 %.

Silbersalz des Isonitrosoesters. Dieses erhält man mit Silbernitrat und nachheriges vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung der Isonitrosoverbindung als rothes, körniges Pulver, das beim Erhitzen verpufft. Es löst sich wie alle analogen Isonitrososilbersalze sehr leicht in überschüssigem Ammoniak.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	38,8	39,1 %.

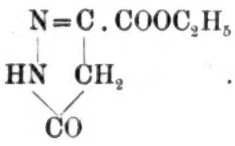
(4)-Azobenzolpyrazolon-(3)-Carbonsäuremethylester,



Man lässt die berechnete Menge eines Diazobenzolsalzes unter Eiskühlung in eine alkalische Lösung des Esters bei fleissigem Rühren fliessen, fällt nach einigem Stehen mit Säure und krystallisirt aus Alkohol und Eisessig. Ziemlich schwer lösliche und saure Eigenschaften zeigende Krystalle von feuerrother Farbe und dem Schmelzp. 209°—211° (aus Alkohol).

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	22,8	23,1 %.

Pyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Bildungsweisen. Aus Oxalessigsäure- oder Acetylendicarbonsäurediäthylester.

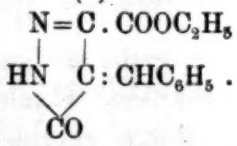
Darstellung. Man giebt zu dem mit dem 4—5fachen Gewichte Alkohol verdünntem Oxalessigester langsam das Hydrazinhydrat, wobei infolge energischer Selbstreaction Erwärmung eintritt (die unverdünnten Componenten reagiren sehr heftig, Acetylendicarbonester mit Hydrazin sogar unter Verpuffung). Dann erhitzt man $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und lässt erkalten, wobei sich die gesammte Menge des Pyrazolon-(3)-Carbonylhydrazins auscheidet, das in Alkohol unlöslich ist (die Trennung ist quantitativ). Dann destillirt man den Alkohol ab und giesst heiss in eine Schale; die Masse erstarrt fast vollständig; man saugt ab, wäscht mit Aether, und krystallisirt aus Aether-Alkohol (flache Nadeln) oder aus gleichen Vol. Alkohol, Eisessig und Wasser (weingelbe, grosse Prismen). Die Ausbeute ist quantitativ, wenn man die Mutterlauge mehrmals concentrirt und verarbeitet. Die letztern verseift man praktisch zur Säure.

Der Pyrazolon-(3)-Carbonester ist fast unbegrenzt löslich in Alkohol, wenig in Benzol, Aether, reichlich in Methyl- und und Amylalkohol, fast unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 179°. Die Carboxäthylgruppe ist von grosser Reactionsfähigkeit, besonders gegen Basen; doch setzt der Ester dem Verseifen ziemlichen Widerstand entgegen; verdünnte Säuren lassen ihn unverändert; conc. Salzsäure hat beim 10 Minuten langen Sieden noch reichliche Mengen unangegriffen gelassen; Alkalien verseifen leichter. In ihnen und in Ammoniak ist der Ester mit gelber Farbe löslich.

Im Gegensatz zu der bei der Destillation sich völlig zersetzenden Carbonsäure, destillirt der Ester fast unzersetzt; nebenbei macht sich nur ein geringer Geruch nach Pyridinbasen bemerklich.

		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_6	72	46,2	46,6	46,0 %
H_8	8	5,2	5,4	5,5 „
N_2	28	17,8	17,5	17,9 „
O_3	48	30,5	30,5	30,6 „
	156	100,0	100,0	100,0 %.

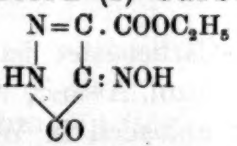
(4)-Benzalpyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Man erhitzt äquimolekulare Mengen Ester und Benzaldehyd auf 120°—130° oder sättigt die alkoholische Lösung mit Salzsäure. Die Benzylidenverbindung repräsentirt ein rothgelbes, körniges, in allen Solventien schwer lösliches Pulver, das jenseits 250° sich zersetzt und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wird.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	156	63,9	63,6 %
H_{12}	12	4,9	5,2 „
N_2	28	11,5	11,6 „
O_3	48	19,7	19,6 „
	244	100,0	100,0 %.

(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



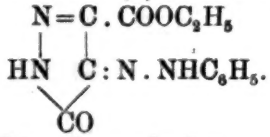
erhält man, indem gasförmige salpetrige Säure in die alkoholische Lösung des Esters geleitet wird. In organischen Solventien leicht löslich, löst sich die Verbindung in Alkalien mit tiefrother, in Ammoniak mit blauvioletter Farbe und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in gelben, stark sauren, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 182°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	38,9	38,4 %
H_7	7	3,9	4,4 „
N_3	42	22,7	22,7 „
O_4	64	34,5	34,5 „
	185	100,0	100,0 %.

Silbersalz des Isonitrosoesters. Dasselbe wird wie das Silbersalz des entsprechenden Methylesters durch Silbernitrat und Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung der Isonitrosoverbindung erhalten.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	37,0	36,6 %.

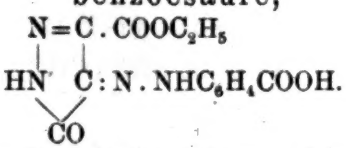
(4)-Azobenzolpyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Entsteht durch Diazobenzolsalze aus dem Ester in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung und bildet mit Säuren gefällt und aus absolutem Alkohol krystallisirt, kleine, feuerrothe Blättchen vom Schmelzp. 241°. Es ist viel schwerer löslich als die Methylverbindung; leicht nur seiner sauren Natur wegen in Alkalien und Ammoniak.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	144	55,5	55,2 %
H_{12}	12	4,6	4,7 „
N_4	56	21,5	21,7 „
O_3	48	18,4	18,4 „
	260	100,0	100,0 %.

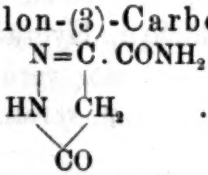
Pyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester(4)-o-Azobenzoësäure,



Bildet sich analog dem vorigen, wenn das Diazobenzol durch o-Diazobenzoësäure ersetzt wird. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol viel leichter als die vorige in feuerrothen Nadeln vom Schmelzp. 255° und ist eine starke Säure.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	27,4	27,6 %.

Pyrazolon-(3)-Carbonamid,



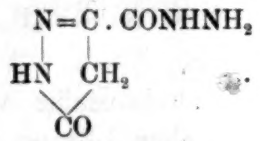
Entsteht (am zweckmässigsten) aus dem Methylester und conc. alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100°—120°. Ist

in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich und bildet körnige Massen aus Wasser vom Schmelzp. 219° unter Zersetzung.

		Berechnet:	Gefunden:
N_3	12	33,1	33,6 %.

Auch mit Anilin, Toluidin, Anisidin, Phenetidin, Naphtylamin und Phenylhydrazin entstehen gut krystallisirte Derivate.

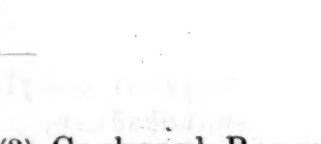
Pyrazolon-(3)-Carbonylhydrazin,



Entseht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Esters und aus diesem durch Hydrazinhydrat bei 40°—50°. Es ist in allen organischen Solventien schwer löslich, unlöslich in Alkohol (quantitative Trennung vom Ester). Aus Wasser krystallisirt es in flachen Nadeln vom Schmelzp. 238°—239°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	33,8	33,7 %
H_6	6	4,3	4,5 „
N_4	56	39,4	39,5 „
O_2	32	22,5	22,3 „
	142	100,0	100,0 %.

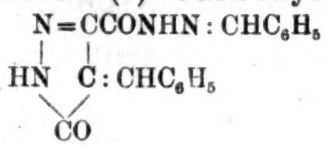
Pyrazolon-(3)-Carbonyl-Benzalhydrazin,



Als echtes Hydrazid verbindet sich das Pyrazolon-(3)-Carbonylhydrazin schon beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd zu einem Benzalderivat, welches sehr schwer löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln ist, sich in kalten Alkalien unzersetzt löst, von jenen in der Hitze, wie auch durch Säuren in Benzaldehyd, Hydrazin und Carbonsäure gespalten wird. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, zu Flocken vereinten Nadeln, die jenseits 250° sich zersetzen.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	24,3	24,6 %.

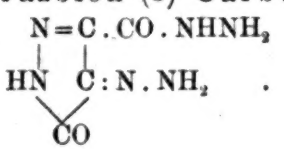
(4)-Benzalpyrazolon-(3)-Carbonyl-Benzalhydrazin,



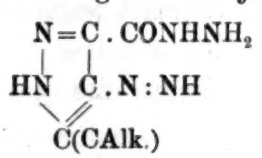
Entsteht aus Vorigem durch Benzaldehyd, wie auch aus dem Carbonylhydrazin beim Erhitzen auf 120°—130° oder mittelst conc. Salzsäure. In allen gebräuchlichen Solventien sehr schwer löslich, bildet es ein gelblichrothes Pulver, das bei 250° noch völlig unverändert ist.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	17,6	17,5 %.

(4)-Hydrazopyrazolon-(3)-Carbonylhydrazin,



Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat auf die alkoholische Lösung von (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonester einwirken, so scheidet sich vorstehende Verbindung als sehr schwerlöslicher feuerrother Niederschlag ab. Diese Substanz ist höchst interessant, denn sie löst sich ebenso, wie die Azoderivate aus Diazosalzen, mit rother Farbe in Alkalien und zeigt wie jene beim Reduciren die Eigenschaften einer wahren Diazoverbindung. In alkalischer Lösung hat sie jedenfalls die Formel:

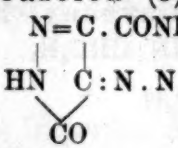


und bildet als solche einen wahren Azowasserstoff, also ein nur einseitig substituirtes Derivat des bisher hypothetischen Diimids oder Azowasserstoffs (s. u. Constitution der Pyrazolone).

In Säuren löst sich die Substanz mit gelbrother Farbe und ist bei 250° noch unverändert. Der hohe Stickstoffgehalt verhinderte eine brauchbare Verbrennung, doch beweist das Dibenzalderivat genug.

		Berechnet:	Gefunden:
N_6	84	49,1	49,9 %.

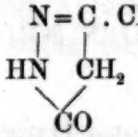
(4)-Benzalazipyrazolon-(3)-Carbonylbenzalhydrazin,



Diese Dibenzalverbindung beweist andererseits, dass das Hydrazonhydrazid auch seine Natur als Hydrazinabkömmling bewahrt hat, denn schon beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Suspension geht jene feuerrothe Verbindung leicht in dieses citronengelbe Derivat über. Dasselbe, wie seine Muttersubstanz schwer löslich, bildet aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 217,5° schmelzen.

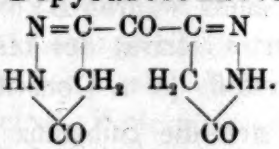
	Berechnet:		Gefunden:
N_6	84	24,3	24,8 %.

Pyrazolon-(3)-Aldehyd,



Diese Substanz, die nach der üblichen Methode mit ameisensaurem Kalk entsteht, bildet ein gelbes Oel, das sehr leicht in die Carbonsäure durch Oxydation zurückverwandelt wird und einen specifischen Geruch besitzt. Es zeigt die Pyrazolonreactionen und die charakteristischen Reactionen der Aldehyde: giebt beim Schütteln mit Hydrazinhydrat oder Phenylhydrazinacetat gelbe, flockige Niederschläge, eine Verbindung mit Natriumbisulfit und reduzirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Zur Analyse und zur Reduction zum Pyrazolon-(3)-Alkohol reichte die geringe erhaltene Menge leider nicht.

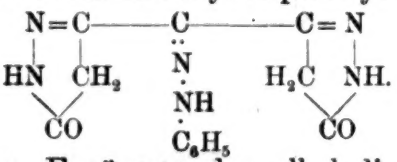
(3)-Dipyrazolonketon,



Diese Verbindung ist in den höher siedenden Antheilen der Kalkdestillation der Pyrazoloncarbonsäure enthalten. Sie geht bei 202°—203° über und zeigt die charakteristische Pyrazolonreactionen. Das Keton ist ein dickes, gelbes Oel, das sehr lichtempfindlich ist und sich bald braun färbt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	84	43,3	43,1 %
H_6	6	3,1	3,6 „
N_4	56	28,9	29,2 „
O_3	48	24,7	24,1 „
	194	100,0	100,0 %.

(3)-Dipyrazolon-Methylenphenylhydrazin,

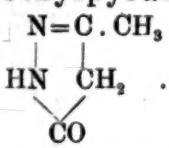


Entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Ketons mit essigsaurem Phenylhydrazin, zeigt die charakteristischen Reactionen der Pyrazolone, ist in den organischen Vehikeln leicht löslich und scheidet sich aus Alkohol in Flocken vom Schmelzp. 113° aus.

		Berechnet:	Gefunden:
N_6	84	29,9	30,5 %.

I_2. Ueber alkylirte Pyrazolone.

(3)-Methylpyrazolon,



Diese Substanz ist zuerst aus Hydrazin und Acetessigester[1]), später auch aus Acetessiganilid[2]) erhalten worden. Curtius und Jay haben dieselbe bereits eingehend studirt.

Es ist mir gelungen, folgende neue Bildungsweisen zu finden: durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dehydracetsäure, Tetrolsäure, β-Isonitrosobuttersäure, resp. deren Ester, und Methyloxazolon. Sämmtliche Verbindungen stehen in einem so nahen Verhältnis zum Acetessigester, dass dieser Reactionsverlauf auch zu erwarten war. In allen Fällen zeigte die Substanz den richtigen Schmelzpunkt 219° und die richtige Zusammensetzung.

		Berechnet:	Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
N_2	28	28,6	28,7	28,3	28,9	28,4 %.

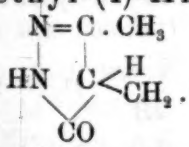
[1]) Th. Curtius u. R. Jay, dies. Journ. [2] 38, 121.
[2]) L. Knorr, Ber. 25, 775—778.

Zur Identification wurden dargestellt:

(3)-Methyl-(4)-Isonitrosopyrazolon. Gelbe, seideglänzende Krystallnadeln, und

(3)-Methylpyrazolon-(4)-Azobenzol. Flache, bordeauxrothe Nadeln mit blauem Metallglanz. Schmelzp. 197°.

(3)-Methyl-(4)-Allylpyrazolon,

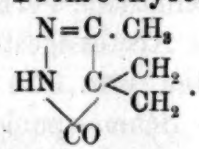


Die Allylgruppe hätte wegen ihrer ungesättigten Natur möglicherweise mit Hydrazinhydrat reagiren und eventuell die Pyrazolonbildung stören können. Diese Vermuthung erwies sich jedoch als unbegründet.

Bringt man Allylacetessigester in alkoholischer Lösung mit 1 resp. 2 Mol. Hydrazinhydrat zusammen, so tritt schwache Selbsterwärmung ein, und nach halbstündigem Sieden erstarrt die Masse vollständig und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 195°. Die Substanz ist schwer in Wasser, reichlich in organischen Solventien, besonders in der Wärme löslich, zeigt die charakteristischen Reactionen der Pyrazolone und ist äusserst ähnlich dem an anderer Stelle von mir beschriebenen (3, 4)-Dimethylpyrazolon aus Methylacetessigester.[1])

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	84	60,9	61,1 %
H_{10}	10	7,3	7,7 „
N_2	28	20,3	20,2 „
O	16	11,5	11,0 „
	138	100,0	100,0 %.

(3)-Methyl-(4)-Trimethyleno-Pyrazolon,



Entsteht aus molekularen Mengen Hydrazinhydrat und Acetyltrimethylencarbonsäureester, zu dessen Gewinnung Perkin's[2]) Methode gute Dienste leistete. Die Reaction verläuft

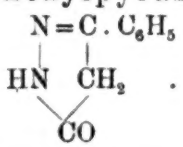
[1]) Dissertation, Kiel 1892, (s. a. Theil II).

[2]) W. Perkin jun., Ber. **16**, 2136; **19**, 2045.

träge, ohne Selbsterwärmung; die in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Substanz bildet aus verdünntem Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 197°. Sie giebt die charakteristische Eisenchloridreaction, reagirt aber, wie zu erwarten, nicht mit Diazosalzen oder salpetriger Säure.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	58,1	58,2 %
H_8	8	6,5	6,4 „
N_2	28	22,5	22,7 „
O	16	12,9	12,7 „
	124	100,0	100,0 %.

(3)-Phenylpyrazolon,



Diese Verbindung wurde zuerst von Thun[1]) auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Th. Curtius dargestellt, indem Benzoylessigester mit Hydrazinhydrat condensirt wurde, und ist von mir in meiner Dissertation[2]) genau beschrieben.

Ich habe dieses Pyrazolon noch nach folgenden neuen Methoden analog dem Methylpyrazolon dargestellt, nämlich mit Hydrazinhydrat aus Phenylpropiolsäure, Dehydrobenzoylessigsäure und deren Ester, wie auch aus Phenyloxazolon.

Das Pyrazolon war in allen Fällen mit dem aus Benzoylessigester erhältlichen identisch und zeigte dessen Schmelzp. 236° und Zusammensetzung.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_2	28	17,5	17,8	17,5	17,9 %.

Zur sicheren Identifizirung wurden folgende Derivate dargestellt:

(4)-Benzal-(3)-Phenylpyrazolon. Rothgelbes, schwer lösliches Pulver vom Schmelzp. über 250°.

(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon. Feuerrothe, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 184°.

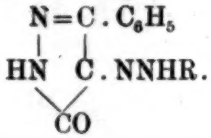
(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon-Silbersalz.

[1]) Dissertation, Erlangen 1888.
[2]) Kiel 1892, (s. a. Theil II).

Diamantglänzende, purpurrothe Krystallnädelchen. Zersetzungspunkt 242°.

(4)-Azobenzol-(3)-Phenylpyrazolon. Schmelzp. 208°. Purpurrothe Krystallkörner.

Da die Azokörper besonders zu experimentellen Versuchen einluden, habe ich hier noch folgende dargestellt:



Man erhält dieselben, indem man in die alkoholische Lösung des (3)-Phenylpyrazolons die berechnete Menge des Diazosalzes in wässriger Lösung einfliessen lässt, ansäuert und aus Alkohol und Eisessig krystallisirt. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Schwerlöslichkeit zu. Am meisten nach Blau zieht die Nüance bei den Naphtylaminderivaten, während die Toluidderivate am gelbsten sind.

Es wird so erhalten:

o- resp. p-Toluidinderivat. Rothgelbe, körnige Krystalle. Schmelzp. 179°, resp. 185°.

	Berechnet:		Gefunden:
CN_4	56	20,1	20,3, resp. 20,6 %.

α- resp. β-Naphtylaminderivat. Körner mit blauem Metallglanz. Schmelzp. 216°, resp. über 250°.

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	17,8	18,2, resp. 18,1 %.

Reducirt man diese Azokörper, so geben sie in normaler Weise zwei Amine, von denen das (4)-Amido (3)-Phenylpyrazolon in allen Fällen mittelst Eisenchlorid in dieselbe

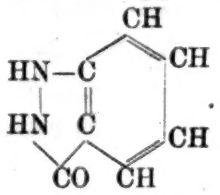
Rubazonsäure, $C_{18}H_{13}N_5O_3$, vom Schmelzp. 127° übergeht. Dieselbe bildet kirschrothe, sehr feine, verfilzte Nadeln, die in den üblichen Solventien ziemlich löslich sind.

	Berechnet:		Gefunden:
N_5	70	21,1	20,9 %.

Auch mittelst o-Nitro-, resp. o-Amidophenylpropiolsäure entstanden mit Hydrazinhydrat Substanzen, die die charakteristischen Pyrazolonreactionen zeigten, aber von Zersetzungsprodukten schwer zu befreien waren; bei den Nitrokörpern unterliegt jedenfalls die Nitrogruppe theilweiser oder völliger Reduction.

I_3. Ueber Pyrazolone mit condensirten Kernen.

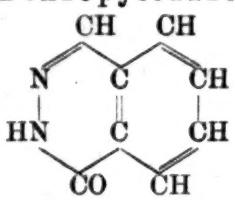
(3, 4)-Benzoisopyrazolon,



Als solches, gewissermassen „das Chinolin der Pyrazolonreihe", ist das von E. Fischer[1]) entdeckte Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure aufzufassen, womit auch dessen ganzes Verhalten stimmt. Dieser interessante Körper ist übrigens auch das erste Pyrazolonderivat, das dargestellt wurde.

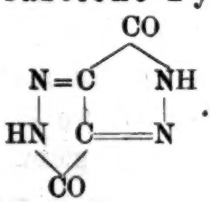
Eine Condensation des Pyrazolons selbst mit dem Benzol ist nicht denkbar, wie eine solche beim Pyridazolon im

(4, 5)-Benzopyridazolon[2]),



bekannt geworden ist; dagegen ist es mir gelungen, „das Naphtalin der Pyrazolonreihe" zu gewinnen: das

(3, 4)-Pyrazolono-Pyrazolon,

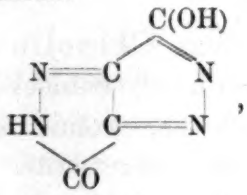


Fügt man überschüssiges Hydrazinhydrat zu einer alkoholischen Lösung der (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-Carbonsäure, so wird dieselbe sofort grün und es fällt ein graugrüner Niederschlag, der in allen Solventien schwer löslich, aus verdünnten

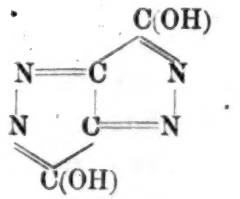
[1]) Ber. 13, 697.

[2]) Ber. 26, 521 u. 531. Mit der Nomenclatur Gabriel's und Liebermann's „Phtalazon" und „Opiazon" kann ich mich im Interesse einheitlicher Benennungen nicht einverstanden erklären.

Säuren sich in weissen, körnigen Krystallen abscheidet, die sich bei 125°—126° zersetzen. Beim Schütteln mit Benzaldehyd bildet sich kein Condensationsprodukt, dagegen zeigt die Substanz die charakteristischen Pyrazolonreactionen, und Säuren wie Alkalien, die die Substanz mit geringer Färbung lösen, spalten selbst beim Sieden keine Spur Hydrazin ab. Die alkalische Lösung mag die Substanz wohl in den Pseudoformen enthalten:



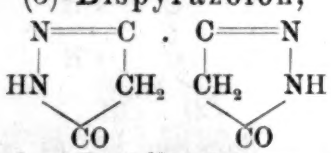
, resp.



		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	34,8	34,5 %
H_2	2	1,4	1,7 „
N_4	56	40,6	40,8 „
O_2	32	23,2	23,0 „
	138	100,0	100,0 %.

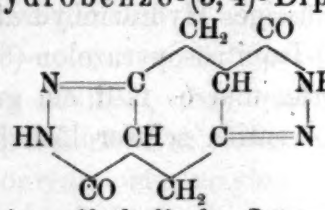
Dagegen gelang es nicht zum

(3)-Bispyrazolon,



zu gelangen, denn der Oxaldiessigester, der dasselbe liefern sollte, reagirt in anderer Weise und liefert kein Pyrazolonderivat.[1]) Der Reactionsverlauf zeigt zugleich, dass dieses anormale Verhalten durch die Orthodiketonatur des Ester bebedingt ist. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als es der erste beobachtete Fall ist, wo ein β-Ketonsäureester mit einem Hydrazin kein Pyrazolon giebt.

Hexahydrobenzo-(3, 4)-Dipyrazolon,



Kocht man eine alkoholische Lösung von Succinylobernsteinester (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat oder Acetat (2 Mol.), so

[1]) Ber. **26**, 870.

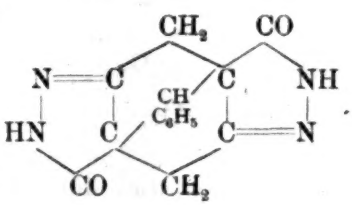
wird dieselbe bald intensiv gelb und fluorescirt blau, während sich schon in der Hitze und besonders reichlich beim Erkalten ein gelbes, körniges Pulver ausscheidet. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln überaus schwer löslich, löst sich unzersetzt in Alkalien und Säuren schon in der Kälte, und scheidet sich aus verdünnter heisser Schwefelsäure, die keine Spur Hydrazin abspaltet, in gelblichgrünen bis hellbraunen Prismen und Nadeln vom Schmelzp. 256°—257° ab.

Es ist ein echtes Pyrazolonderivat, färbt sich mit salpetriger Säure rothgelb und mit Eisenchlorid tief kastanienbraun.

		Berechnet:	Gefunden:
C_8	96	50,0	49,7 %
H_8	8	4,2	4,4 „
N_4	56	29,2	29,7 „
O_2	32	16,6	16,2 „
	192	100,0	100,0 %.

Mit Diazobenzolsalzen bildet Hexahydrobenzodipyrazolon in alkalischer Lösung einen blutrothen Azokörper, der sich beim vorsichtigen Ansäuern in Nadeln abscheidet, sich jedoch so schnell zersetzt, dass er nicht einmal abgesaugt werden konnte.

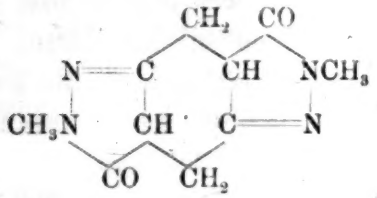
Hexahydrobenzo-(4)-Benzal-(3, 4)-Dipyrazolon,



Erhitzt man das Pyrazolon mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd auf 120°—130°, so resultirt vorstehendes Benzalderivat. Dasselbe, in allen Solventien so gut wie unlöslich, konnte nur durch Auskochen gereinigt werden und bildet dann ein rothgelbes, körniges Pulver, das bei 280° noch gänzlich unverändert ist.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	20,0	20,2 %.

Hexahydrobenzo-(1, 1)-Dimethyl-(3, 4)-Dipyrazolon,

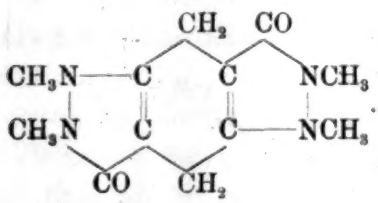


Entsteht beim mehrstündigen Erhitzen des Pyrazolons mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Sehr schwer löslich, gelblich, Schmelzpunkt jenseits 250°. Reagirt mit salpetriger Säure unter Rothfärbung.

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	25,5	26,0 %.

Das Aethylderivat setzte der Reinigung, wegen Anwesenheit grosser Mengen unveränderten Ausgangsmaterials, grosse Schwierigkeiten entgegen, weshalb von seiner Reinigung abgesehen wurde.

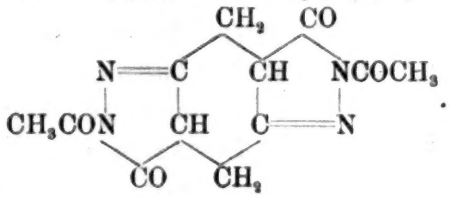
Dihydrobenzo-(1, 1, 2, 2)-Tetramethyl-(3, 4)-Diisopyrazolon,



Entsteht aus dem Vorigen und der Muttersubstanz durch längeres Erhitzen mit viel überschüssigem Methylalkohol und Methyljodid im Rohr auf 160°—180° und lässt sich von den unveränderten Ausgangsmaterialen leicht durch seine Unlöslichkeit in Alkalien und Ammoniak trennen. Sehr schwer löslich, jedoch erheblich leichter als das vorige und die Muttersubstanz; dieses Pyrazolon reagirt nicht mit salpetriger Säure und bildet körnige Krystalle vom Schmelzpunkt jenseits 250°.

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	22,4	22,5 %.

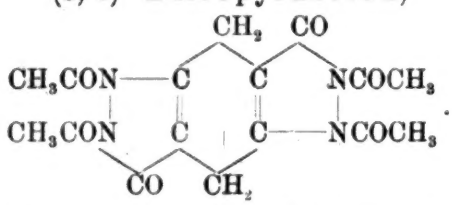
Hexahydrobenzo-(1, 1)-Diacetyl-(3, 4)-Dipyrazolon,



Entsteht beim kurzen Erwärmen des Pyrazolons mit 2 Molekülen Essigsäureanhydrid und bildet ein farbloses, körniges, jenseits 250° schmelzendes Pulver. Es löst sich in Alkalien, bildet ein ziemlich lichtempfindliches Silbersalz und reagirt mit salpetriger Säure.

	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	20,3	20,6 %.

Dihydrobenzo-(1, 1, 2, 2)-Tetracetyl-(3, 4)-Diisopyrazolon,



Entsteht beim andauernden Erhitzen des Vorigen oder der Muttersubstanz mit überschüssigem Acetanhydrid und lässt sich leicht durch seine Unlöslichkeit in Alkalien und Ammoniak reinigen. Die Substanz reagirt nicht mit salpetriger Säure und bildet kein Silbersalz; sie ist die am leichtesten lösliche unter ihren Verwandten und krystallisirt in kugeligen Aggregaten und weissen Nädelchen aus Essigäther oder Alkohol, schmilzt jedoch ebenfalls, wie das Diacetylderivat, jenseits 250°

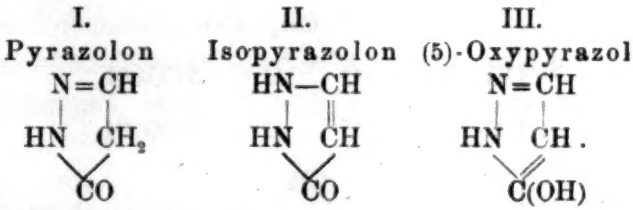
	Berechnet:		Gefunden:
N_4	56	15,6	15,7 %.

I_4. Die Constitution der Pyrazolone. — Isomerie und Tautomerie der Pyrazolone. — Reactionsverlauf und Bedingungen der Pyrazolonbildung.

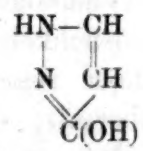
Das ziemlich erhebliche neue Material gestattet leider keinen besonders erweiterten Einblick in die Constitution des Pyrazolonringes, wenngleich das Hauptziel die Darstellung des

Pyrazolons und der einfachsten Derivate in fast allen Stücken gelang. Ferner muss constatirt werden, dass die Constitutionsbestimmungen von Knorr gegenüber den Einwürfen von Nef als absolut richtig sich erwiesen haben, und auch dieser Fall zeigt, dass man bei vielen Verbindungen schwere Irrthümer begeht, wenn man aus den Derivaten einseitig auf die Constitution der Muttersubstanz schliesst.

Soviel ist sicher: dass „Pyrazolone und Isopyrazolone tautomer und nur in Derivaten isomer", d. h. dass keine Isomeren existenzfähig sind, deren Isomerie lediglich durch die Stellung der Doppelbindung im Kern veranlasst ist. Dazu muss jedoch bemerkt werden, dass noch eine zweite tautomere noch labilere Form als das Isopyrazolon in Form eines (5)-Oxypyrazols vorhanden und deren Existenz als erwiesen zu betrachten ist; so dass also folgende drei Configurationen existiren:



Eine vierte denkbare Form:



erscheint wegen dem völlig gleichmässigen Verhalten der Derivate des Hydrazinhydrates und Phenylhydrazins ausgeschlossen.

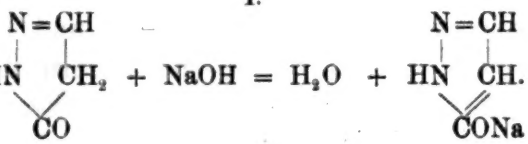
Nur Form I ist in freiem Zustande existenzfähig; II in saurer und III in alkalischer Lösung, in der sich die Pyrazolone geradezu wie Phenole, z. B. bei der Bildung von Azokörpern verhalten, eine Reaction, die an vollendeter Analogie nichts zu wünschen übrig lässt. Ebenso bin ich der Ueberzeugung, dass die Alkalisalze des Acetessigesters das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, obgleich ich den β-Ketonestern selbst wie Brühl und v. Pechmann die Ketoformel zuerkenne. Ob man den Alkaliverbindungen die Formel

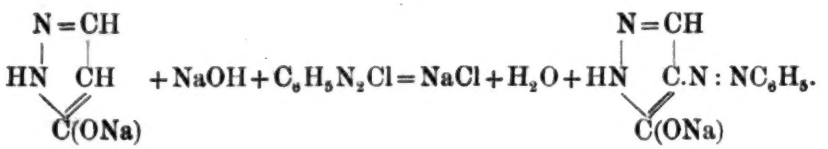
$CH_3C(OAlc):CHCO_2R$ oder $CH_3.CO.CH=C\begin{matrix}O(Alc)\\OR\end{matrix}$

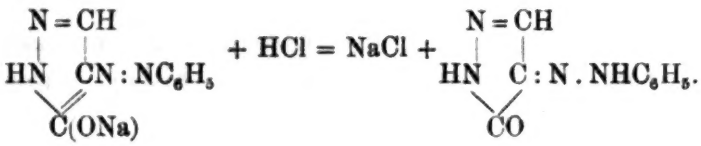
zuschreibt, ist für die Bildung der Azokörper zwar unerheblich, doch ziehe ich die letzte Formel wegen vollkommener Analogie mit den Pyrazolonen vor.

Bildung der Azokörper:

I.

α) 

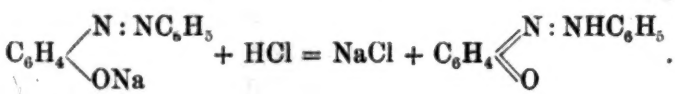
β) 

γ) 

II.

α) $C_6H_6O + NaOH = H_2O + C_6H_5(ONa).$

β) $C_6H_5(ONa) + NaOH + C_6H_5N_2Cl = NaCl + H_2O + C_6H_4\begin{matrix}N:NC_6H_5\\ONa\end{matrix}$

γ) 

Auf Grund vorstehender Erörterungen muss ich der angeblichen Entdeckung des „Isopyrazolons“ durch Ruhemann skeptisch gegenüberstehen. Da ich diese Ansichten bereits kurz in den Berliner Berichten erörtert habe, Herr Ruhemann[1]) jedoch den Widerspruch seiner Entdeckung mit denselben nicht erwähnt, so muss ich annehmen, dass er meine bezügliche Abhandlung[2]) nicht gelesen oder als ihm unbequem ignorirt.

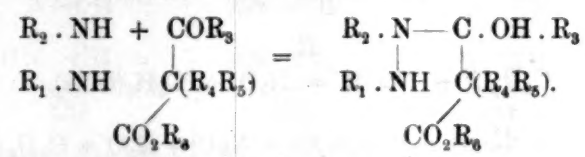
Es ist gelegentlich versucht worden, als experimentellen Beweis für die Oxycrotonsäureformel des Acetessigesters und seiner Analoga den Umstand anzuführen, dass derselbe z. B. mit symm. Methylphenylhydrazin direct Antipyrin liefert, und

[1]) Ber. 27, 1658 u. ff. [2]) Das. S. 786.

daraus weiter die Unrichtigkeit der Knorr'schen Constitution zu beweisen. Diese Reaction ist jedoch ohne Beweiskraft, denn während Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin glatt, spontan und quantitativ mit Acetessigester reagiren, muss symm. Methylphenylhydrazin, im Verhältniss, zur Reaction durch Gewaltmassregeln ebenso wie Hydrazobenzol gezwungen werden.

Wie ich im Folgenden zeigen werde, fand Wislicenus[1]) ein Additionsprodukt von Phenylhydrazin und Oxalessigester, dessen prinzipielle Bedeutung für die Theorie der Pyrazolonbildung und deren Constitution den Chemikern bisher völlig entgangen zu sein scheint, das jedoch meiner Meinung nach zur Klärung dieser Verhältnisse geradezu den Schlüssel liefert, der einen Blick in's Verborgene gestattet.

β-Ketonester reagiren zweifellos allgemein in der Weise mit Hydrazinen, dass zunächst unter Addition ohne Wasserabspaltung ein aldehydammoniakartiges Zwischenprodukt entsteht, welches bisher, ausser beim Oxalessigester, nicht gefasst werden konnte.



Es ist nun leicht ersichtlich, dass ein solches Zwischenprodukt in zwei Richtungen, nämlich

1. zum Stickstoff ($R_2 = H$) Wasser abspalten kann (Bildung von Pyrazolonen), z. B. Hydrazinhydrat, Acetessigester. Da diese Wasserabspaltung der Ketonnatur der Ester entspricht, so verläuft sie quantitativ und bisweilen spontan (β-Ketonester sind also wahre Ketone; Pyrazolon ist folglich Normalform);

2. zum Kohlenstoff (R_2 = Alkyl $R_4 = H$) Bildung von Isopyrazolonen), z. B. Hydrazobenzol und Acetessigester. Diese Wasserspaltung verläuft nie quantitativ und nie spontan, da der Acetessigester sich gegen die Vergewaltigung seiner Ketonnatur energisch wehrt, wobei er und das Hydrazin sich erheblich zersetzen (β-Ketonester sind also keine Oxyderivate, Isopyrazolon ist die Pseudoform).

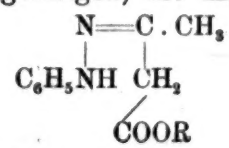
---

[1]) Ber. 24, 3006.

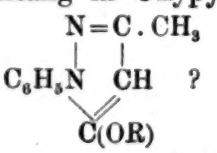
Die Bildung der Pyrazolone aus Hydrazin und Säuren der Propiolsäurereihe durchbricht diese theoretischen Erklärungen nicht, denn es ist kein Zweifel, dass letztere zunächst in die betreffenden β-Ketonsäuren übergehen, wie ich schon früher erwähnt[1]), welche Auffassung noch dadurch bestärkt wird, dass, wenn die Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen ist, an Stelle der Pyrazolone fast nur Schmieren erhalten werden.

Durch Ringschliessung unter Alkoholabspaltung gehen dann die Hydrazone, resp. Hydrazide in Pyrazolone, resp. Isopyrazolone über.

Es ist neuerdings gelungen, die Hydrazone z. B.:



auch unter Wasserabspaltung in Oxypyrazolderivate, z. B.:



überzuführen. Da letztere nur als Nebenprodukte, resp. unter Gewaltmassregeln entstehen und leicht in Pyrazolone übergehen, so erweist sich auch die Oxypyrazol-Form, die in freiem Zustande unbekannt ist, als labile Pseudoform.[2])

Es erübrigt zum Schluss noch einige Worte über die Bedingungen der Pyrazolonbildung zu sagen.

Zur Pyrazolonbildung befähigt sind solche Substanzen, die eine Carboxylgruppe (resp. eine an Oxydationsstufe gleichwerthige Gruppe, z. B. Anilid, Ester etc.) enthalten und dazu in β-Stellung eine Aldehydo- oder Ketogruppe, resp. eine Gruppe, die eine Aldehydo-, resp. Ketogruppe regeneriren oder als solche reagiren kann (β-Isonitrosopropionsäure = β-Aldoximessigsäure) oder bei denen das α- und β-Kohlenstoffatom durch Acetylenbindung zusammenhängen (Propiolsäuren).

---

[1]) Ber. **26**, 1719, 1722.

[2]) Letztgenannte Derivate scheinen nach neuen Publicationen (3). Oxypyrazole zu sein (s. meine Abhandlung: Isomeriefälle in der Pyrazolreihe).

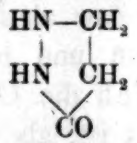
Bisher gefundene Ausnahmen: Oxaldiessigester liefert mit Hydrazinhydrat kein Pyrazolon. Grund: die Orthodiketonnatur hat stärkeren Einfluss auf die Condensationsfähigkeit als die β-Ketonesternatur.

Fernere Ausnahmen sind die Acidylhydrazine, $R.CONHNH_2$. Grund: Saure Natur der Hydrazine, sodass die säureartigen Ester etc. nur mit Substanz von ausgesprochen vorwiegend basischem Charakter reagiren. Diesen Ansprüchen genügt noch die p-Hydrazinbenzolsulfosäure[1]), denn sie bildet ein Pyrazolon, aber nicht die Acidylhydrazine.[2])

Anmerkung Der Umstand, dass Hydrazinhydrat die Isonitrosogruppe durch die Hydrazogruppe (resp. Azogruppe) ersetzt, eröffnet ein neues interessantes Arbeitsfeld, wenn man diese Reaction mit Erfolg, z. B. auf Chinonoxim $C_6H_4\begin{cases}NOH\\O\end{cases}$ anwenden könnte. Da ich nicht in der Lage bin, diese Reaction weiter zu verfolgen, so möchte ich hiermit die Herren Fachgenossen auf dieselbe aufmerksam machen.

II_1. Ueber das Pyrazolidon.

Pyrazolidon,



Da die dreifach ungesättigte Propiolsäure mit Hydrazinhydrat Pyrazolon giebt, so war zu erwarten, dass die Acrylsäure das Pyrazolidon liefern würde, um so mehr, als von Knorr[3]) Derivate desselben mittelst Phenylhydrazin und substituirten Acrylsäuren erhalten wurden. Die Reaction entsprach der Theorie. Hydrazinhydrat reagirt mit Acrylsäure spontan unter energischer Erwärmung; mit Hydrazinacetat oder -tartrat beim Erhitzen. Man versetzt die Lösung, falls dieselbe, wie bei den Salzen, sauer reagirt, mit Soda, bläst mit Wasserdampf ab, schüttelt mit Aether aus und trocknet mit $CaCl_2$.

Beim Fractioniren siedet die Base bei 133°—135°; riecht scharf und pyrazolonähnlich, mischt sich völlig mit Aether,

[1]) P. Möllenhoff, Ber. 25, 1948.
[2]) Ber. 27, 685.
[3]) L. Knorr und P. Duden, Ber. 25, 759; 26, 103.

Alkohol und dergleichen, löst sich wenig in Wasser, nicht in Alkali, leicht in Säuren; das spec. Gew. ist kleiner als das des Wassers.

		Berechnet:	Gefunden:
C_3	36	41,9	42,1 %
H_6	6	7,0	7,1 „
N_2	28	32,6	32,9 „
O	16	18,5	17,9 „
	86	100,0	100,0 %.

Dampfdichtebestimmung in Victor Meyer's Apparat unter Anwendung von Anilin als Heizflüssigkeit:

Berechnet für $(C_3H_6N_2O)'$:
δ (Luft) 2,975, δ (Wasserstoff) 43,940.

Berechnet für $(C_3H_6N_2O)''$:
δ (Luft) 5,950, δ (Wasserstoff) 85,880.

Gefunden: δ (Luft) 3,123, δ (Wasserstoff) 45,096.

Charakteristisch für das Pyrazolidon ist sein Verhalten gegen Oxydationsmittel, die es leicht in Pyrazolon, resp. Derivate desselbe überführen; während es bisher nicht gelang, durch die Reduction der letzteren das Pyrazolidon, resp. Derivate desselben zu erhalten.

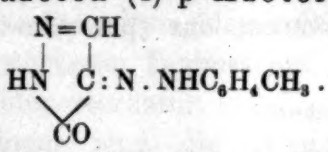
Pyrazolidon ist lediglich Base; es löst sich nicht in Alkalien und nicht in Ammoniak. Es bildet kein Silbersalz, sondern reducirt ammoniakalische Silberlösung sofort.

Pyrazolidon und Eisenchlorid.

Eisenchlorid färbt, in geringer Menge zugefügt, Pyrazolidonlösung violettroth, welche Färbung beim Erhitzen verschwindet; bei Zusatz von mehr Eisenchlorid entsteht die charakteristische Violettbraunfärbung der Pyrazolone.

Behandelt man Pyrazolidon mit der berechneten Menge titrirter Eisenchloridlösung bei Siedhitze, so entsteht eine fast farblose Lösung; die Oxydation ist fast quantitativ verlaufen; fällt man das Eisen mit Alkali und versetzt unter üblicher Vorsicht mit p-Diazotoluolsulfat, so fällt nach dem Ansäuern:

Pyrazolon-(4)-p-Azotoluol,



Rothe Kryställchen aus Alkohol. Schmelp. 219°.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	27,7	28,1 %.

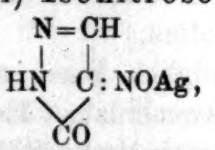
Einen Azokörper des Pyrazolidons zu fassen, gelang nicht; es resultirte nur intensiv riechendes, tief braunrothes Oel.

Pyrazolidon und salpetrige Säure.

Auch salpetrige Säure (wie ferner Brom, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Bleisuperoxyd und ähnliche Mittel) oxydirt zu Pyrazolon.

Die anfangs grünliche Färbung ist zweifellos durch ein echtes Nitrosamin des Pyrazolidons bedingt. Man leitet salpetrige Säure ein, bis die Lösung tief orangegelb gefärbt ist, neutralisirt vorsichtig mit Ammoniak und fällt mit Silbernitrat das rothgelbe, körnige

Pyrazolon-(4)-Isonitroso-Silbersalz,

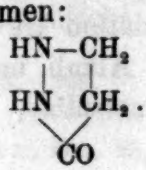


das man noch durch Umlösen aus Ammoniak und vorsichtiges Fällen mit Essigsäure reinigt.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	49,0	48,7 %.

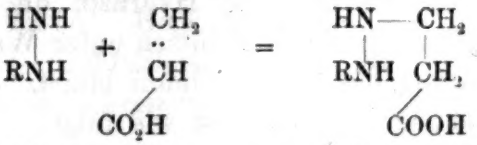
II_2. Die Constitution der Pyrazolidone. — Isomerie und Tautomerie der Pyrazolidone. — Reactionsverlauf und Bedingungen der Pyrazolidonbildung.

Den Pyrazolidonen kann als Dihydropyrazolon nur folgende Constitution zukommen:



Die Isomeren können nur in Betreff der Substituenten verschieden sein und Tautomerieerscheinungen sind nicht vorhanden, besonders kann sich keine Hydroxylgruppe bilden, denn diese Verbindungen sind in Alkalien und Ammoniak unlöslich, bilden in alkalischer Lösung keine Azokörper und sind rein basischer Natur.

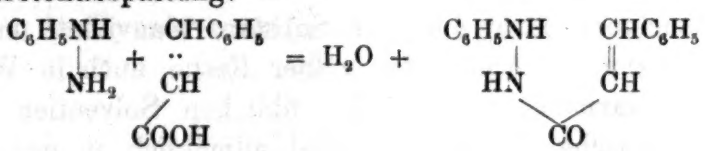
Was den Reactionsverlauf der Pyrazolidonbildung betrifft, so muss man es vorläufig dahin gestellt sein lassen, ob man denselben als Additionsprozess

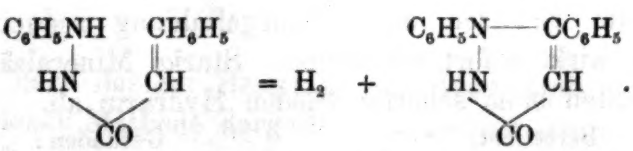


oder als Substitutionsprozess einer intermediär gebildeten β-Oxycarbonsäure betrachten darf.

Die Bedingungen zur Pyrazolidonbildung sind Vorhandensein einer Carboxyl (resp. gleichwerthigen) gruppe und Aethylenbindung zwischen α- und β-Kohlenstoffatom, resp. β-Hydroxyl in statu nascendi.

Ausnahmen. Bisher keine bekannt, ausser der Bildung eines Pyrazolons aus Cinnamylphenylhydrazin[1]) unter Wasserstoffabspaltung:





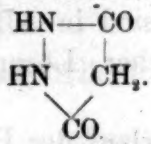
Der Reactionsverlauf ist jedoch hier schon deshalb anormal, weil zuerst die Carboxylgruppe in Reaction tritt, eine sonst nirgends beobachtete Thatsache, für die es gleichgültig ist, ob Zimmtester oder -säure verwendet wird.

Hydrazin[2]) scheint mit Zimmtsäure dagegen ein Pyrazolidon zu liefern, da das ölige Produkt auch hier sich mit salpetriger Säure vorübergehend blaugrün färbt (s. o.).

[1]) L. Knorr, Ber. **20**, 1107.
[2]) Ber. **26**, 2059.

III$_1$. Ueber das Pyrazololidon.

Pyrazololidon,



Lässt sich nicht durch Einwirkung gleicher Moleküle Hydrazinhydrat und Malonsäureester erhalten. Dagegen entsteht aus Malonestersäure und Hydrazin die leicht lösliche Malonhydrazidsäure, die beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Ringschliessung das Pyrazololidon bildet.

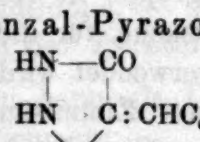
Zur Gewinnung verfährt man wie folgt:

Gleiche Moleküle Hydrazinhydrat und Malonestersäure werden zusammengegeben, nachdem zur Vermeidung heftiger Reaction mit dem 3fachen Volumen Alkohol verdünnt worden; es wird eine halbe Stunde lang gekocht und dann aus dem Oelbade destillirt. Bei 195°—205° geht ein intensiv riechendes, gelbes Oel über, das nur schwierig und theilweise erstarrt. Die Destillation ist von erheblicher Zersetzung begleitet. Das schwer lösliche Dimalonylhydrazin war im Gemisch auch vor der Destillation nicht vorhanden.

Eisenchlorid färbt die neue Substanz blauviolett und dieselbe löst sich in Alkali mit gelber Farbe, auch in Wasser, besonders warmem, und in den üblichen Solventien leicht. Ammoniakalische Silberlösung wird allmählich in der Kälte, sofort beim Erhitzen unter Spiegelbildung reducirt. Permanganat wirkt sofort zerstörend. Starke Mineralsäuren und Alkali spalten beim scharfen Sieden Hydrazin ab.

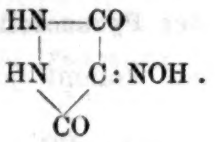
		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	28,0	27,4 %.

(4)-Benzal-Pyrazololidon,



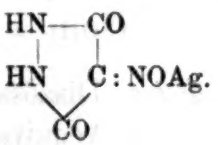
Mit Benzaldehyd entsteht ein rothgelbes Condensationsprodukt, dessen Eigenschaften keine Garantie für Reinheit boten.

(4)-Isonitroso-Pyrazololidon,



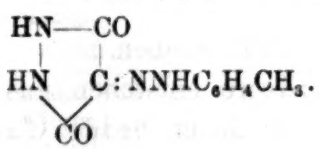
Entsteht beim Einleiten salpetriger Säure in die wässrige Lösung des Pyrazololidons und ist sehr leicht löslich und von citronengelber Farbe. Beim Versetzen mit Ammoniak und Silbernitrat und nachheriges vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure fällt das citronengelbe, beim Erhitzen verpuffende

(4)-Isonitroso-Pyrazololidon-Silbersalz,



		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	45,8	44,9 %.

Pyrazololidon-(4)-p-Azotoluol,

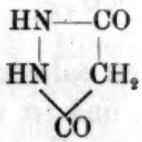


Wird nach der zur Bereitung der Azoderivate der Pyrazolone üblichen Methode dargestellt, wobei für besonders gute Kühlung Sorge zu tragen ist. Der hellrothgelbe Farbstoff wird mit Säuren gefällt. Der stark sauren Charakter zeigende Farbstoff ist viel gelber, als der entsprechende des Pyrazolons, ist in organischen Solventien meist erheblich leichter löslich als jener und krystallisirt aus Eisessig in gelbrothen, flimmernden Kryställchen, die oberhalb 250° schmelzen.

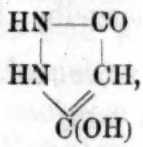
		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	25,7	26,2 %.

III$_2$. Die Constitution der Pyrazololidone. — Isomerie und Tautomerie der Pyrazololidone. — Reactionsverlauf und Bedingungen der Pyrazololidonbildung.

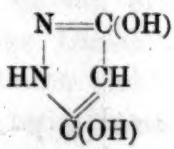
Den Pyrazololidonen kommt jedenfalls die allgemeine Formel:



mit der den Pyrazolonen analog tautomeren Nebenform zu:



worauf das Verhalten gegen Diazosalze und der Umstand, dass die Metallsalze nur ein Aequivalent Metall enthalten[1]), vollkommen stimmt. Ob noch eine zweite Pseudoform



existirt, muss dahingestellt bleiben.

Die Pyrazololidone entstehen aus Derivaten zweibasischer Säuren, in denen beide Carboxyle an einem Kohlenstoffatome gebunden sind. Für ihre Bildung ist es als Bedingung zu betrachten, dass die beiden Carboxylgruppen durch vorhandene Substitution, z. B. Ester, Chlorid verschieden intensive Reactionsfähigkeit gegen das Hydrazin besitzen, da sonst symmetrische Disubstitutionsprodukte entstehen.

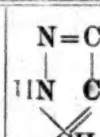
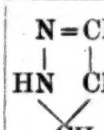
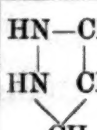
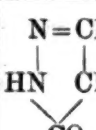
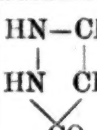
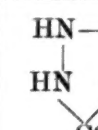
Zu Synthesen dienten bisher nur Malonestersäure, resp. deren Chlorid.

Ausnahmen sind bei der geringen Anzahl der Versusche bisher unbekannt.

---

[1]) Vergl. A. Michaelis u. R. Burmeister, Ber. 25, 1502.

IV. Vergleichende Tabelle der Muttersubstanzen der Pyrazolreihe.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Pyrazol $C_3H_4N_2$	**Pyrazolin** $C_3H_6N_2$	**Pyrazolidin** $C_3H_8N_2$	**Pyrazolon** $C_3H_4N_2O$	**Pyrazolidon** $C_3H_6N_2O$	**Pyrazololidon** $C_3H_4N_2O_2$
Constitution						
Schmelzp. Siedep.	70° 185°	Flüssig 144°	Noch nicht dargestellt	Flüssig 156°	Flüssig 133°	Flüssig 196°—200°?
Bemerkungen	Pyridinart. Geruch	Chokoladeartiger Geruch	—	Intensiver Geruch	Ger. vorig. ähnlich, schärfer	Intens. Ger., Pyrazolon kaum ähnlich
Entdecker	Ed. Buchner 1889	Th. Curtius 1892	—	v. Rothenburg 1892	v. Rothenburg 1893	v. Rothenburg 1894
Base od. Phen.	Base	Base	—	Base u. Ph.	Base	Phenol
Chlorhydrat	Zerfliessl. 94°—104°	Zerfliessl. 130°	—	—	—	—
Chloroplatinat	Zersetzt sich, ohne zu schmelzen		—	sehr zersetzlich	sofort reducirt	—
Eisenchlorid	—	—	—	Braunviol.	Rothviolett	Blauviolett
Pikrat	160°	130°	—	—	—	—
Heisse Säuren	—	Hydrazinabspaltung	—	—	—	Hydrazinabspaltung
Heisses conc. Alkali	—	Ammon.-abspaltung	—	—	—	Hydrazinabspaltung
Silbernitrat u. Ammoniak	Silberverbindung	Silberverbindung	—	Silbersalz	Sofort reducirt	Beim Erwärmen sofort reducirt
Salpetrige Säure	—	—	—	Isonitrosoderivat	Zu vorigem oxydirt, dann Isonitrosoderiv. desselben gebildet	Citronengelbe Isonitrosoverbindung
Benzaldehyd	—	Reagirt in Kälte	—	Reagirt bei 125°—130°	—	Reagirt bei 125°—130°
Diazobenzolsalze	—	Azokörper Ph. 80°	—	Azokörper p. T. 219°	Dunkles Oel	Gelbe Kryst. p. T. 250°
Permanganat und Alkali	—	Sofort angegriffen	—	Sofort angegriffen	Sofort angegriffen	Sofort angegriffen

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLVI. Zur Discussion über das isomere Diazobenzolkaliumsulfit;

von

Ad. Claus.

Etwa gleichzeitig mit meiner[1]) kurzen Mittheilung über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand wurde in den Berichten eine Abhandlung von Hantzsch[2]) zur Veröffentlichung gebracht, in welcher der Verfasser den Versuch gemacht hat, die zuerst von mir und etwas später auch von Bamberger[3]) in Betreff dieser Isomerie geltend gemachte Auffassung als unwahrscheinlich und mit unseren chemischen Kenntnissen direct im Widerspruch stehend ein für alle Mal von der Discussion auszuschliessen. — Wenn mir diesmal ein Anderer zuvorgekommen ist, der sich der Aufgabe, diese neuesten Aeusserungen Hantzsch's im einzelnen zu widerlegen und zurückzuweisen, unterzogen hat, so will ich nicht verhehlen, dass meinen Intentionen wohl kaum in willkommenerer Weise hätte entsprochen werden können. Denn alle diese jüngsten Speculationen Hantzsch's, mittelst deren er der sogen. Stickstoffstereochemie auf dem Gebiete der Diazoverbindungen Boden zu gewinnen versucht hat, sind von keiner anderen Qualität und leiden genau an dem gleichen Mangel wissenschaftlicher Berechtigung, wie die früheren Ausführungen desselben Verfassers, mit deren Charakterisirung ich mich, eben in diesem Journal, schon oft genug, fast bis zum Ueberdruss, habe befassen müssen, — und so konnte es denn schon längst von meinem Standpunkt aus offenbar nur im höchsten Grade wünschenswerth, sowie im allereigensten Interesse der Sache selbst liegend erscheinen, dass derselben endlich einmal auch von anderer Seite ernstlich näher getreten würde. — Dass von Hantzsch selbst hierzu der Anstoss

---

[1]) Dies Journ. [2] **50**, 239.

[2]) Ber. **27**, 2099. [3]) Das. S. 2586.

gegeben werden und dass durch seinen unüberlegten Versuch, auch wieder die noch kaum einer näheren Kenntniss zugänglich gewordenen Isodiazoverbindungen sofort für die Stereochemie des Stickstoffs auszubeuten, gerade Bamberger provocirt werden musste, dass endlich auf diese Weise die schon der persönlichen Beziehungen ihres Autors wegen vernichtenden Kritiken[1]), welche die ganze Haltlosigkeit dieser Hantzsch'schen Bestrebungen ebenso schonungslos, wie unverkennbar klar vor Augen geführt haben, gerade aus demselben Züricher Institut hervorgehen mussten, in welchem bisher diese Richtung der Stereochemie ihre Hauptpflege gefunden hatte, — darin wird sich wohl eine gewisse, für den Betroffenen vielleicht recht harte Ironie des Schicksals nicht verkennen lassen, — einen Nachtheil für das Interesse unserer Wissenschaft wird man nicht darin erblicken können.

In so weit es sich hier nur um die letzte der citirten vier Kritiken handelt, kann ich mich den eingehenden Ausführungen Bamberger's in allem Wesentlichen ausnahmslos und in voller Uebereinstimmung anschliessen. Aus der betreffenden Veröffentlichung Hantzsch's andererseits bleibt dann nur noch ein Punkt übrig, auf welchen Bamberger nicht im Einzelnen eingegangen ist, und der also noch der speciellen Erörterung bedarf: Das ist die Stelle auf S. 2101 sub 3, an welcher die sogen. Schwefelstickstoffsäuren in die Betrachtung gezogen sind, und welche wörtlich folgendermassen lautet:

„*Dies gilt auch ganz speciell für Stickstoffverbindungen, wobei nur an die schönen Arbeiten Raschig's über die Bildung von Hydroxylaminsulfonsäuren aus salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung, sowie an die directe Ueberführung von Hydroxylamin in Amidosulfonsäure erinnert werde:*

$$H_2 : N.OH + H.SO_3H = HOH + H_2N.SO_3H.$$

„*Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung ebenfalls Sulfonsäuren und nicht Sulfite entstehen.*"

Mir will es scheinen, dass hier von Hantzsch ganz wesentlich verschiedene Sachen zusammengeworfen sind, und dass es nur einer kurzen aber sachgemässen Ueberlegung

[1]) Ber. 27, 2582—2596—2601—2930.

bedarf, um zu dem genau entgegengesetzten Resultat von Hantzsch's Behauptung zu gelangen.

Ob es Hantzsch überhaupt bekannt ist, dass die interessanten Fremy'schen Säuren, deren Salze durch Einwirkung von salpetrigsauren und schwefligsauren Salzen aufeinander entstehen, zuerst von mir, und zwar bereits vor etwa 25 Jahren [1]) als Sulfonsäuren erkannt und definirt worden sind, und dass auch von den bei dieser Reaction entstehenden Hydroxylaminsulfonsäuren wenigstens die einfachere, die Monosulfonsäure ebenfalls schon damals [2]) von mir als solche bezeichnet und mit aller Bestimmtheit interpretirt worden ist, das geht aus seinen Aeusserungen nicht hervor, ist übrigens hier auch ganz ohne jeden Belang.[3]) Jedenfalls steht fest, dass ich damals zu dieser Auffassung der Fremy'schen Schwefelstickstoffsalze als Sulfonsäurederivate durch die Beobachtung geführt wurde, dass bei den Umsetzungen dieser Verbindungen niemals wieder schweflige Säure regenerirt wird, sondern immer Schwefelsäure entsteht. Und diese Auffassung, dass die Schwefelstickstoffsäuren Sulfonsäuren sind, sowie dass sie ihre Bildung aus einer Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten, d. h. unter Reduction der salpetrigen Säure herleiten, ist meines Wissens in den 25 Jahren noch von Niemandem in Zweifel gezogen worden. — Im Uebrigen vollzieht sich die Reaction bekanntlich zwischen Sulfit und Nitrit desselben

[1]) Ann. Chem. **152**, 336. [2]) Das. **158**, 91.

[3]) Bei dieser Veranlassung will ich denn doch — wozu sich bisher gerade keine Gelegenheit gefunden hat, — darauf aufmerksam machen, dass die sich für diesen Gegenstand interessirenden Leser den chemischen Inhalt des D.R.P. Nr. 41,987, welches unter dem Januar 1887 an Fritz Raschig ertheilt worden ist im Wesentlichen bereits in den Ann. Chem. Pharm. aus dem Jahre 1870, Bd. **158**, S. 76, 85 u. 88 ff. angegeben finden. Wenn man daher, wie es aus Hantzsch's oben citirter Bemerkung hervorzugehen scheint, die in Nr. 41,987 patentirte Entdeckung gemeinhin dem Hrn. Fritz Raschig zuzuschreiben sich angewöhnt hat, so ist das durchaus unrichtig. Zuerst dargestellt sind auch die patentirten Hydroxylaminsulfonsäuren zweifellos von Fremy, — ihre Definition als Sulfonsäuren, ebenso der Nachweis ihrer Beziehung zum Hydroxylamin und die Angabe, dass sich das Letztere daraus gewinnen lässt, rührt von mir her; Hrn. Fritz Raschig fällt also nur das Verdienst zu, für die praktische Ausbeutung dieser chemischen Processe in der Technik eine geeignete Form gefunden zu haben.

Metalles, und da unter solchen Umständen selbstverständlich an einen einfachen doppelten Umtausch zwischen zwei neutralen Salzen nicht zu denken ist, so ist in diesem Fall überhaupt die Möglichkeit für die Entstehung eines neuen Sulfits von vorneherein geradezu ausgeschlossen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse für die Reaction zwischen Hydroxylamin und Schwefligsäure. Allerdings die von Hantzsch in der oben citirten Gleichung herangezogene Umsetzung, auf welcher die Bildung der Amidosulfonsäure beruht, kennzeichnet sich zweifellos ebenfalls als eine Oxydation der schwefligen Säure, und zwar auf Kosten, also durch Reduction des Hydroxylamins, denn wie bei der Verseifung dieser Amidosulfonsäure nicht wieder Hydroxylamin regenerirt, sondern nur Ammoniak erhalten wird, so geht aus derselben auch nicht wieder schweflige Säure hervor, sondern es entsteht nur Schwefelsäure. Und in dieser Beziehung wird Niemand für diese specielle Reaction die volle Analogie mit dem, die Entstehung der Schwefelstickstoffsäuren bedingenden Vorgang in Zweifel ziehen wollen. Dass aber in der gleichen Weise, wie es oben für die gegenseitige Einwirkung der beiden neutralen Kalisalze ausgeführt ist, auch hier für den Fall von Hydroxylamin und Schwefligsäure diese Oxydation unter allen Umständen als unmittelbare und directe Umsetzung eintreten müsste, dass auch zwischen Hydroxylamin und Schwefligsäure eine andere, einfachere chemische Reaction, als die Bildung der Sulfaminsäure, nicht denkbar wäre, also überhaupt nicht erfolgen könnte, das wird selbst Hantzsch nicht behauptet haben wollen. — Damit aber ist zugleich die ganze Incorrectheit von Hantzsch's Gedankengang[1]) klar vor Augen gelegt. Und wie in den beiden eben besprochenen Fällen von einer Analogie der Vorgänge erst dann die Rede sein kann, wenn es sich um Oxydation handelt, so hat andererseits die Entstehung der Schwefelstickstoffsäuren aus den Kalisalzen der salpetrigen und schwefligen

[1]) Kurz zusammengefasst lautet dieser Gedankengang Hantzsch's etwa folgendermassen: Weil in dem einen Fall die Umsetzung thatsächlich nur unter Bildung von Sulfonsäure erfolgen kann, darum soll in allen anderen Fallen, in denen unter bestimmten Umständen auch Bildung von Sulfonsäure eintritt, ebenfalls ein für alle Mal jede andere Art der Umsetzung ausgeschlossen sein.

Säure mit der Frage nach der Isomerie derjenigen Verbindungen, welche aus der Umsetzung von Diazosalzen mit Kaliumsulfit hervorgehen, gar nichts zu thun. Ja selbst für die Produkte, die sich aus den Reactionen einerseits von Diazosalzen und Kaliumsulfit, andererseits von Hydroxylamin und Schwefligsäure theoretisch ableiten, ist die Analogie eine beschränkte, sie geht nicht so weit, dass sie in der Frage nach der Isomerie der ersteren Produkte ohne Weiteres zur Entscheidung herangezogen werden könnte.

Zunächst, wenn man einmal für die Hydroxylamin-Reaction die schon oben citirte Gleichung genau so annimmt, wie sie Hantzsch, um die „directe Ueberführung des Hydroxylamins in die Amidosulfonsäure" auszudrücken, formulirt hat:

$$H_2:N.OH + H.SO_3H = HOH + H_2NSO_3H,$$

wird man sich nicht verhehlen können, dass sich diese Annahme einer solchen „directen Ueberführung" mit dem, was wir sonst von den basischen Eigenschaften des Hydroxylamins, sowie von seiner Art und seinem Vermögen, Salze zu bilden, kennen, nicht gerade in Uebereinstimmung steht. Vielmehr sollte man erwarten, dass beim Zusammenkommen von Hydroxylamin und schwefliger Säure, sofern es in wässriger Lösung geschieht, wenigstens im ersten Moment unter allen Umständen als erste Phase der Einwirkung durch einfache Addition ein Salz gebildet wird, und zwar unter den in der oben abgedruckten Gleichung angenommenen Verhältnissen: Hydroxylammoniumbisulfit von der empirischen Zusammensetzung:

$$H_3ON:H_2SO_3.$$

Freilich eine besondere Beständigkeit wird man einem derartigen Salz nicht zuschreiben dürfen, und dass es unter den von Raschig[1]) seiner Zeit für die Darstellung der Amidosulfonsäure angegebenen Versuchsbedingungen nicht erhalten wird, kann nicht überraschen, aber deshalb die Möglichkeit überhaupt, dass es unter den geeigneten Verhältnissen gelingen könnte, ein solches Salz zu isoliren, in Abrede stellen zu wollen, ist jedenfalls nicht gerechtfertigt.

Was übrigens das chemische Verhalten anbetrifft, welches sich als ein derartiges Salz zweifellos kennzeichnend mit aller

[1]) Ber. **20**, 587.

Bestimmtheit voraussagen lässt, so wird dasselbe, abgesehen von der erwähnten Veränderlichkeit, besonders dadurch charakterisirt sein, dass bei seiner Verseifung nicht Ammoniak und Schwefelsäure (wie bei der Verseifung der Amidosulfonsäure) auftreten, sondern einfach wieder Hydroxylamin und schweflige Säure regenerirt werden.

Wie man sieht, ist das ein Verhalten, das unmittelbar an die charakteristischen Eigenschaften des neuentdeckten sogen. rothen Diazobenzolkaliumsulfits erinnert, welches die Veranlassung zu diesen Discussionen gegeben hat, und welches thatsächlich von dem, aus ihm so leicht entstehenden, diazosulfonsaurem Kaliumsalz sich in durchaus entsprechender Weise unterscheidet. Allein weiter, als bis zur Uebereinstimmung in diesen äusseren Reactionserscheinungen, geht auch in diesem Falle die Analogie doch nicht und namentlich, sobald die hier in erster Reihe stehende Isomeriefrage in Betracht kommt, kann überhaupt von Analogie nicht mehr die Rede sein, da das Bisulfit des Hydroxylamins mit der Amidosulfonsäure gar nicht isomer ist, vielmehr bei dem Uebergang in die letztere zugleich 1 Mol. Wasser abgiebt. Bei den Diazoderivaten dagegen muss nach dem, was allgemein über die Zusammensetzung dieser Salze bekannt ist, das Diazokaliumsulfit mit dem diazosulfonsaurem Kali, und ebenso das Diazobisulfit mit der Diazosulfonsäure selbst isomer erscheinen, insofern die nach der gewöhnlichen Auffassung als die Muttersubstanz der Diazosalze angenommene Base der folgenden Formel:

$$X—N{=}N—OH,$$

ihre Salze nicht, wie das Hydroxylamin, durch Addition des Säurehydrats an den fünfwerthig werdenden Stickstoff, sondern durch doppelten Austausch ihres Hydroxyls gegen den Säurerest unter gleichzeitiger Entstehung von Wasser bildet. — Die Vorgänge der Salzbildung sind demnach in beiden Fällen so wesentlich verschieden, dass selbst wenn es als nachgewiesen gelten könnte: „ein schwefligsaures Salz des Hydroxylamins existirte nicht, sondern statt seiner entstünde immer die Amidosulfonsäure“, damit gegen die Existenz des Diazobenzolkaliumsulfits auch gar nichts bewiesen wäre. Und man sieht daraus wohl zur Genüge, wie sich der oben (S. 81

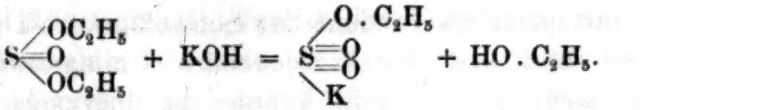
citirte) aus Hantzsch's Abhandlung wiedergegebene Satz 3 sozusagen Wort für Wort aus unrichtigen Voraussetzungen und ungerechtfertigten Schlussfolgerungen zusammensetzt. —

Wenn ich in den vorstehenden Bemerkungen ebenso, wie in meiner ersten Notiz für das hypothetische Hydrat der schwefligen Säure und für ihre Salze die asymmetrische Formulirung als selbstverständlich angewendet habe, so ist das nicht allein geschehen, um von der ziemlich allgemein üblichen Auffassung nicht abzuweichen, sondern hauptsächlich, weil sie mir auch noch heute unseren gegenwärtigen Kenntnissen am besten zu entsprechen scheint. — Allerdings sobald man einmal die hier für das Diazobenzolkaliumsulfit entwickelte Ansicht acceptirt, dann kann man — darin stimme ich Bamberger durchaus bei — die Entstehung von alkylsulfonsauren Salzen aus der Umsetzung von Halogenalkylen mit Kaliumsulfit nicht mehr, wie es bisher vielfach geschah, als einen bindenden Beweis für die asymmetrische Structur der Sulfite aufführen. Ebenso wenig aber würde sich andererseits aus dem Nachweis, dass auch stets vor den alkylsulfonsauren Salzen als primäre Produkte die isomeren esterschwefligsauren Salze gebildet werden, eine bindende Consequenz, weder gegen die asymmetrische, noch für die symmetrische Formulirung ableiten lassen, insofern man mit beiden gleich gut zur Erklärung ausreicht, solange es sich um den Austausch von nur einem Kaliumatom im Kaliumsulfit handelt. Ja, selbst wenn spätere Untersuchungen ergeben sollten, dass die aus Kaliumsulfit und Halogenalkyl primär entstehenden esterschwefligsauren Salze — bisher hat man dieselben auf diesem Wege überhaupt noch nicht erhalten können — mit den nach dem Vorgang von Warlitz[1]) indirekt aus den Schwefligsäure-Estern durch partielle Verseifung dargestellten Verbindungen identisch wären — so würde auch dadurch die symmetrische Structur noch immer nicht bindend widerlegt sein, denn gerade auf Grund der ausserordentlichen Unbeständigkeit der Warlitz'schen Salze liesse sich einwenden, dass bei der partiellen Ver-

---

[1]) Ann. Chem. 143, 75.

seifung der verhältnissmässig recht beständigen Schwefligsäure-Ester zugleich die folgende Umlagerung vor sich gegangen wäre:



Erst wenn die Erfahrung lehren sollte, dass die aus dem Kaliumsulfit durch Umlagerung mit Halogenalkyl primär gebildeten esterschwefligsauren Salze mit den Warlitz'schen Salzen nicht identisch, sondern isomer sind, erst dann würde ein unbestreitbares Argument für die Structur der schwefligsauren Salze und zwar für die asymmetrische Structur derselben gewonnen sein. —

Uebrigens abgesehen von diesem Wege der Beweisführung, der bei der ausserordentlich geringen Beständigkeit dieser Salze kaum grosse Aussichten für eine sichere Erledigung der Frage bieten dürfte, liegen meines Erachtens noch andere, gleichfalls schon seit längerer Zeit bekannte Thatsachen vor, die in viel einfacherer Weise die Frage zu Gunsten der asymmetrischen Formel entscheiden. —

Wird nämlich die Reaction zwischen einem neutralen Sulfit und zwei Molekülen eines Halogenalkyls so bewirkt, dass zugleich beide Metallbindungen durch das Alkyl ersetzt werden, so ist, wie man sofort sieht, aus jeder der beiden Structurformeln unter diesen Umständen nur je ein directes Umsetzungsprodukt herzuleiten. Nun ist bekanntlich von Kurbatow[1]) schon vor 20 Jahren diese Umsetzung zwischen Silbersulfit und Jodäthyl zur Ausführung gebracht und constatirt worden, dass dabei nur der über 200° (corrig. 213°) siedende Aethylsulfonsäure-Aethylester entsteht. Andererseits aber ist für den isomeren Schwefligsäure-Diäthylester schon durch die ersten Untersuchungen von Carius[2]) aus dem Jahre 1859 bekannt, dass dieser Ester recht beständig ist, sowie namentlich unzersetzt bei 161° siedet, und eine spätere Untersuchung von Prinz[3]) aus dem Jahre 1884 hat festgestellt, dass dieser Ester beim Erhitzen über seinen Siedepunkt im geschlossenen Rohr gegen 180°—200° glattauf in Schwefel-

[1]) Ann. Chem. 173, 7. [2]) Das. 110, 221. [3]) Das. 223, 374.

dioxyd und Diäthyläther zerfällt und demnach nicht durch directe[1]) Umlagerung in den isomeren Sulfonsäureester übergeht. — Die Annahme also, dass bei der Kurbatow'schen Reaction als primäres Produkt der Schwefligsäure-Diäthylester entstanden und erst durch secundäre Umlagerung in sein Isomeres übergegangen sein könnte, ist hiernach unbedingt ausgeschlossen. Und um die symmetrische Formel für das Silbersulfit zu retten, könnte man endlich nur noch zu der Erklärung seine Zuflucht nehmen, dass bei der Kurbatow'schen Reaction zunächst durch Austausch von nur einem Atom Silber gegen ein Aethyl das symmetrische esterschwefligsaure Silber entstünde, und dass erst nach, resp. durch dessen Umlagerung in das isomere sulfonsaure Salz auch der zweite Umtausch von Silber gegen Aethyl ermöglicht würde. — Die Versuchsbedingungen, unter denen nach Kurbatow die Umsetzung am besten vor sich geht (Digeriren mit Aether), lassen diese Hypothese gerade nicht naheliegend erscheinen, und ob sie überhaupt dem gegenüber einen ernstlichen Vertreter finden wird, kann vor der Hand dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird man zugeben, dass soweit die im Vorstehenden zusammengefassten Erfahrungen thatsächlich zeigen, der asymmetrischen Formulirung für Silbersulfit und für die anderen Metallsalze der schwefligen Säure auch gegenwärtig noch die grössere Wahrscheinlichkeit unbedingt zukommt. —

In einer neueren Publication Hantzsch's, in welcher er sich gegen die Kritik Bamberger's zu wehren sucht, findet sich Ber. 27 auf Seite 2970 die folgende Angabe:

„Auch das gelbe stabile benzoldiazosulfonsaure Kalium E. Fischer's kuppelt mit einer solchen Lösung von Naphtholnatrium, obgleich erheblich langsamer; wohl u. s. w.

und etwa 11 Zeilen weiter:

„Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist also, wie

---

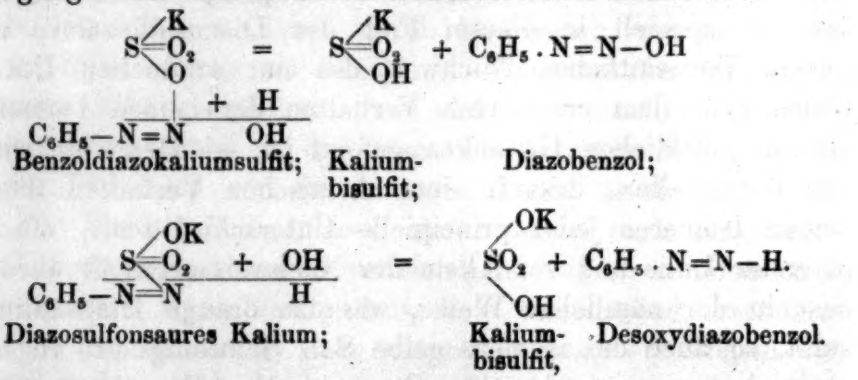
[1]) Indirect ist diese Ueberführung dagegen möglich, indem man den Ester partiell mit Kali in der Kälte verseift, das erhaltene Warlitz'sche Salz in das isomere äthylsulfonsaure Kali umlagert, das letztere durch Chlorphosphor in das Sulfonchlorid verwandelt und dieses endlich mit Alkohol in den Ester überführt.

dies bei Stereoisomeren im Allgemeinen der Fall ist, auch hier nur graduell, nicht principiell; u. s. w." —

Es ist gewiss ein erfreuliches Zeichen, dass auch Hantzsch jetzt die Abwesenheit principieller Verschiedenheit im chemischen Verhalten als wesentliches Kriterium für die Stereoisomerie anerkennt und damit öffentlich eine Theorie endlich aufgegeben hat, gegen die ich so lange habe kämpfen müssen. Allein ich fürchte, dass Hantzsch mit seinem ersten Schritt auf dieser neuen Bahn nicht sonderlich prosperiren wird, und dass er speciell in diesem Fall der Diazosulfonsäure mit seinem vermeintlichen Nachweis des nur graduellen Unterschiedes in dem chemischen Verhalten der beiden Isomeren keinem glücklichen Gedanken gefolgt ist. — Denn um wirklich festzustellen, dass in dem chemischen Verhalten dieser beiden Isomeren jeder principielle Unterschied fehlt, müsste in erster Linie und vor Allem der Nachweis erbracht werden, dass in der nämlichen Weise, wie das orange Diazokaliumsulfit, so auch das isomere gelbe Salz Schwefligsäure regeneriren kann, resp. dass es die typischen Reactionen eines Sulfites zeigt, wie dieselben Bamberger für die orange Verbindung constatirt hat. Bekanntlich aber besitzt das gelbe Fischer'sche Salz — wie alle Versuche übereinstimmend gelehrt haben — die Sulfitqualitäten in keiner Hinsicht, und gegenüber diesem wichtigsten principiellem Gegensatz im chemischen Verhalten kann die neuerdings von Hantzsch mitgetheilte Beobachtung, dass unter Umständen auch aus dem stabilen gelben Salz, nämlich beim längeren Stehen mit Naphtol-Natronlösung doch ein Farbstoff gebildet wird, nicht ins Gewicht fallen, zumal — abgesehen davon, dass für dieses Produkt die Natur eines wirklichen, durch einfache Kuppelung gebildeten Azofarbstoffes von Hantzsch noch nicht im entferntesten nachgewiesen ist, — sich selbst für die Entstehung eines solchen eine einfache Erklärung in ganz anderem Sinne ergeben würde. —

Wenn man nach der von mir gegebenen Auffassung die beiden isomeren Diazoderivate ihrem chemischen Charakter nach vergleicht, so ist nicht zu verkennen, dass mit der Umlagerung des Sulfits in die Sulfonsäure die Oxydation der schwefligen Säure zu einem Schwefelsäurederivat auf Kosten,

d. h. durch Reduction der Diazogruppirung erfolgt ist, so dass bei einer hydrolytischen Zerlegung des wirklichen diazosulfonsauren Salzes weder schweflige Säure, noch die Diazoverbindung wieder entstehen kann, sondern neben Schwefelsäure ein Reductionsprodukt der Diazoverbindung resultiren muss genau ebenso, wie die aus Hydroxylamin und Schwefligsäure entstandene Amidosulfonsäure bei ihrer Verseifung Schwefelsäure und Ammoniak liefert. — Die folgenden Schemata geben den Vorgängen bei den isomeren Diazoderivaten Ausdruck:



Benzoldiazokaliumsulfit; Kaliumbisulfit; Diazobenzol;

Diazosulfonsaures Kalium; Kaliumbisulfit, Desoxydiazobenzol.

Wie man sieht, gehört das sich hiernach ableitende Reductionsprodukt einer eigenen, meines Wissens noch nicht bekannten, neuen Classe von Verbindungen an, welche als intermediäre Glieder zwischen den Diazoverbindungen und den Hydrazinen erscheinen und zu den letzteren in dem gleichen Verhältniss einer Oxydationsbeziehung stehen, wie die Azo- zu den Hydrazo-Verbindungen. — Natürlich kann die Bildung von Farbstoffen aus einer derartigen Verbindung an und für sich nichts Auffallendes bieten, und ebenso würde die eventuelle Entstehung von Azofarbstoffen aus derselben unter Umständen ihre höchst einfache Interpretation finden. Allein weiter auf diese Betrachtungen hier einzugehen, dürfte zunächst wohl noch keine Veranlassung gegeben sein — vor Allem wäre abzuwarten, ob nicht die genaueren Studien über diesen neuen β-Naphtolfarbstoff aus dem Fischer'schen Diazosulfonat schliesslich zu einem ähnlichen Ende führen, wie es die neuesten Publicationen Hantzsch's[1]) über die Chlorkalkreaction des Anilins genommen haben.

Freiburg i. B., Anfang December 1894.

[1]) Ber. 27, 2529 u. 2966.

I.

CXLVII. Zur Kenntniss am Stickstoff geschwefelter aromatischer Amine;

von

Alb. Edinger.

Nachdem über die Halogenalkylate der Chinolin-, Isochinolin- und Pyridinreihe mit den ätzenden Alkalien eine grosse Reihe recht interessanter Untersuchungen gemacht worden waren, schien es mir nicht unangebracht, die entsprechenden Beobachtungen zunächst mit den Schwefelalkalien in Angriff zu nehmen und die Functionen eines aromatischen Stickstoffatoms in seinem Verhalten gegenüber dem Schwefel selbst etwas näher zu prüfen.

Die genaue und endgültige Erklärung eben dieser Function haben nun schon bei der Umsetzung mit Sauerstoffalkalien, wie als bekannt vorausgesetzt werden darf, ziemlich erhebliche Schwierigkeiten gemacht, und es muss von vornherein bemerkt werden, dass auch bei den analogen Umsetzungen der Halogenalkylate mit Kaliumsulfhydrat, Schwefelkalium und den Alkalimerkaptiden nicht sofort dauernd beständige Körper erhalten werden.

Wohl aber wurden in mancher Hinsicht sowohl theoretisch interessante wie praktisch verwerthbare Körper im Verlauf der diesbezüglichen Untersuchung zu Tage gefördert.

Behandelt man z. B. Chinolinbenzylchlorid in einer Kältemischung mit der berechneten Menge Kaliumsulfhydrat, so erhält man in ganz concentrirter wässriger Lösung alsbald einen weissen Niederschlag, der aber im Verlaufe kurzer Zeit dunkelt und schliesslich trotz aller angewandter Vorsichtsmassregeln in eine rothe, verharzte, zu weiteren Versuchen nicht einladende Masse überging. Eine von dem ganz frisch bereiteten Körper sofort gemachte Schwefelbestimmung lässt auf die Formel des Chinolinbenzylsulfhydrates schliessen. Es kam also alles darauf an, diese labile Verbindung in einer constanteren Form zu näheren Untersuchungen zu fixiren. Es schien nun entsprechend den früheren Untersuchungen bei

der Umsetzung mit den Sauerstoffalkaliverbindungen für geboten, zunächst das Verhalten dieses Körpers gegen Platinchloridlösung zu studiren. Hierbei war zu erwarten, dass die Sulfhydrylgruppe am Stickstoff durch Chlor unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ersetzt werde, und dass in erster Linie das Platindoppelsalz des Chinolinbenzylchlorids entstände, soweit entwickelter Schwefelwasserstoff nicht störend wirken würde.

Da man am besten verfährt, wenn man die geschwefelte Base aus ätherischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid fällt, so war man auch genöthigt, das entsprechende Reactionsprodukt mit aus alkoholischer Lösung durch alkoholisches Platinchlorid gefälltem Chinolinbenzylchloridplatinchlorid zu erhalten.[1])

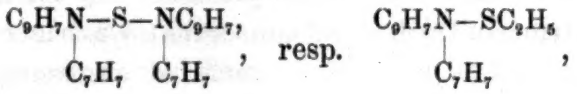
Es stellte sich nun die merkwürdige Thatsache heraus, dass man keineswegs beim Fällen von Chinolinbenzylsulfhydrat mit alkoholischem Platinchlorid zum gleichen Platindoppelsalze gelangte, wie bei der analogen Behandlung des Chinolinbenzylchlorids. Es war vielmehr das unerwartete Factum zu constatiren — sofern man schnell und in concentrirten Lösungen arbeitet — dass die am Stickstoff stehende Sulfhydrylgruppe nicht durch Chlor ersetzt wurde, dass keine Einwirkung von Schwefelwasserstoff in freiem Zustande oder Auscheidung von Schwefelplatin stattfand. Mit anderen Worten, bei der Behandlung dieser geschwefelten Base derivirte ein Körper der Platinchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6), in dem 2 At. Chlor durch die Sulfhydrylgruppe ersetzt wurden. Demselben kommt nach genau analytischer Bestimmung folgende Formel zu:

$$\left(C_9H_7N\begin{matrix}SH\\C_7H_7\end{matrix}\right)_2 PtCl_4.$$

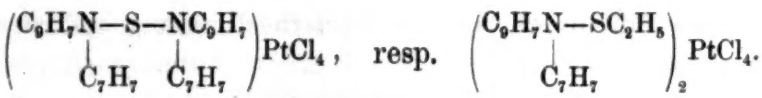
Die analogen, eben geschilderten Versuche wurden mit Chinolinbenzylchlorid einerseits und Schwefelkalium (K_2S), so-

[1]) Wie frühere Untersuchungen ergaben (vergl. Beiträge zur Kenntniss ringförmiger organischer Stickstoffverbindungen und deren Beziehung zur Constitution der stickstoffhaltigen Alkaloïde von A. Edinger, Habilitationsschrift, Freiburg i. B.), ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man Platinchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Halogenalkylate aromatischer Amine einwirken lässt.

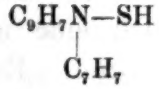
wie Natriummerkaptid ($NaSC_2H_5$) anderseits durchgeführt und führten zu folgenden Verbindungen:



und weiter zu den Salzen:



Es wurde ferner versucht, wie sich die freien Basen und zwar die Sulfhydrylverbindung und das Sufid beim Kochen mit Alkohol verhielt. Es resultirten rothe, amorphe, relativ beständige Körper, die nach ausgeführter Schwefelbestimmung die gleiche Zusammensetzung



aufweisen, welche Verbindung aber nicht mit der erstgenannten Sulfhydrylbase identisch ist.

Im Anschluss hieran wurden Untersuchungen angestellt, welcher Art die Functionen des Stickstoffs gegenüber demjenigen Schwefel sind, welcher in anderen organischen Schwefelverbindungen vorkommt, und zwar wurden aus besonderen Gründen solche gewählt, welche, als im menschlichen Organismus existirend, der Wahrscheinlichkeit physiologischer Wirkung entsprachen. Es wurde nämlich der Zweck hierbei verfolgt, festzustellen, ob derartige Verbindungen an der Selbstdesinfection des Körpers thätigen Antheil haben.

Diese Erwartung wurde bei mehreren Verbindungen bestätigt gefunden, indem die resultirenden Körper eine ausserordentlich starke Desinfectionsfähigkeit besassen und weder giftig noch übelriechend und ätzend sind.[1])

---

[1]) Die Darstellungsweisen werden demnächst mit den bakteriologischen Untersuchungen a. a. O. besprochen werden.

Specieller Theil.

Behandelt man Chinolinbenzylchlorid mit der äquivalenten Menge Natriumsulfhydrat in concentrirt wässriger Lösung, so entsteht, wie schon angegeben, zunächst ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei längerem Stehen an der Luft sich alsbald zersetzt. Dieser wurde schleunigst zwischen Thonplatten abgepresst und direct einer Schwefelbestimmung unterworfen.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet für $C_9H_7N(SH)C_7H_7$:	Gefunden:
S	13,0	12,6 %.

Um die Natur des Körpers näher kennen zu lernen, wurde ein Theil der geschwefelten Base im status nascendi in Aether gelöst und sofort mit alkoholischer Platinchloridlösung gefällt. Hierbei war weder eine Schwärzung von ausgeschiedenem Schwefelplatin, noch eine merkliche Schwefelwasserstoffentwicklung zu constatiren. Bedingung ist jedoch sehr schnelles Arbeiten und Vornehmen der Reaction in einer Kältemischung.

Das schöne, hellgelbe Platindoppelsalz wurde einer eingehenden Analyse unterworfen und hierbei ergab sich, dass dem Körper die Formel

$$\left(C_9H_7N(SH)C_7H_7\right)_2 PtCl_4$$

zukommt. Zersetzungspunkt 223°.

Der von hygroskopischer Feuchtigkeit befreite Körper verlor bei 120° 5,9 % Alkohol. (Krystallalkohol.)

Analysen.

A) Platinbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,0	23,02 %.

B) Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,5	45,7 %
H	3,5	3,6 „.

C) Chlorbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,8	17,3 %.

D) Schwefelbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,5	7,4 %.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass obiger Körper vorliegt, denn insbesondere hätte die Chlorbestimmung, wenn die Sulfhydrylgruppe durch Chlor ersetzt worden wäre, 26,6% Cl ergeben müssen.

Im Anschluss hieran wurde, wie schon erwähnt, Chinolinbenzylchlorid mit Kaliumsulfid behandelt. Das entstehende Chinolinbenzylsulfid zeigte im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die Sulfhydrylbase, nur ist sie etwas beständiger, so dass die freie Base genauer analytisch behandelt werden konnte.

Eine ausgefürte Schwefelbestimmung zunächst ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
S	6,8	7,0 %.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,3	80,6 %
H	5,9	6,3 „ .

Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 63°; bei 57° sintert der Körper zusammen; bei 80° bläht er sich auf.

Verfährt man mit dem Sulfid bei der Behandlung mit Platinchlorid in derselben Weise wie beim Sulfhydrat, so erhält man ein braunes Platindoppelsalz vom Schmelzp. 228°, dem auf Grund der folgenden Analysen die Zusammensetzung

$$\left(\begin{matrix} C_9H_7N\text{—}S\text{—}NH_7C_9 \\ | \qquad\quad | \\ C_7H_7 \quad C_7H_7 \end{matrix}\right)PtCl_4$$ zukommt.

Bei 120° verliert der Körper 3,55% Krystallalkohol.

Platinbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,0	24,3 %.

Verbrennung:

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,4	47,5 %
H	3,4	3,4 „ .

Chlorbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,5	17,7 %.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
S	4,0	4,2 %.

Zur Charakteristik der beiden Basen diene ferner noch, dass beim Kochen mit Alkohol das Sulfid in einen rothen Körper übergeht, der sich als identisch erwies mit demjenigen, welchen man aus der Sulfhydrylbase beim Kochen mit Alkohol erhielt.

Nimmt man nämlich die Umsetzung des Chinolinbenzylchlorids mit den Schwefelalkalien in alkoholischer Lösung und in der Hitze vor, so deriviren diese Körper, welche noch nicht näher untersucht worden sind und von denen lediglich die folgenden Schwefelbestimmungen ausgeführt werden konnten.

Die Sulfhydrylbase mit Alkohol in der Hitze ergab 11,7 % Schwefel (berechnet 12,6 %). Das Sulfid enthält genau 12,6 % Schwefel und für die Sulfhydrylbase berechnen sich eben 12,6 % Schwefel.

Nach diesen interessanten Ergebnissen ging ich daran, das Chinolinbenzylchlorid mit einem geringen Ueberschuss von Kaliummerkaptid zu behandeln. Hierbei entsteht ein helles, farbloses Oel, das in Folge überaus leichter Zersetzbarkeit sofort in Aether aufgenommen und wiederum durch alkoholisches Platinchlorid in eine beständige analysirbare Form übergeführt wurde.

Dem so dargestellten Platindoppelsalz kommt die Formel

$$\left(\begin{matrix} C_9H_7N{-}SC_2H_5 \\ | \\ C_7H_7 \end{matrix}\right)_2 PtCl_4$$

zu. Schmelzp. 219°.

Analysen:

1. Der Körper krystallisirt mit 4,5 % Krystallalkohol.

2. Platinbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,6	21,7 %.

3. Verbrennung:

	Berechnet:	Gefunden:
C	48 08	48,3 %
H	4,20	4,3 „.

4. Chlorbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,68	15,9 %.

5. Schwefelbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,1	6,98 %.

Des weiteren werden Umsetzungen mit xanthogensauren Salzen und solchen der Chlorwasserstoffsäure gemacht, über deren chemische Beschaffenheit und physiologische Wirkung demnächst berichtet werden wird.

Ueber das Pyroantimonoxydhydrat;

von

C. Serono.

Ein Pyroantimonigsäurehydrat wurde von Fresenius in folgender Weise dargestellt. Man kocht Antimontrisulfidhydrat mit Kalilauge, dekantirt die Flüssigkeit von dem entstandenen Kermes, erhitzt sie zum Kochen und fügt so lange eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat hinzu, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit, mit Essigsäure versetzt, keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag giebt. Nach dem Filtriren versetzt man das Filtrat so lange mit Essigsäure, bis ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wäscht aus. Der so erhaltene Körper wurde von Schaffner[1]) als Pyroantimonigsäurehydrat charakterisirt, und ihm die Formel $Sb_2O_3 . 2H_2O = H_4Sb_2O_5$ zugeschrieben.

Ich habe diesen Versuch nach den oben angeführten Angaben wiederholt; das Antimontrisulfid wurde auf nassem Wege dargestellt und dann bei 100° getrocknet; die angewendete Kalilauge war von der Concentration 25 %. Die erhaltene Verbindung ist aber kein Hydrat des Antimontrioxydes, da dieselbe im Röhrchen erhitzt, weder schmilzt noch sublimirt; sie ist im Gegentheil ein Hydrat des Antimonsäureanhydrids, da sie, mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, freies Jod liefert (Bunsen).

Dies ergiebt sich aus folgenden Analysen, welche, nachdem die Substanz an der Luft bis zum Constantgewicht getrocknet war, ausgeführt wurden; zum vollständigen Trocknen ist circa ein Monat im Sommer und beinahe die doppelte Zeit im Winter nöthig. Das Antimon wurde als Tetroxyd bestimmt, dann als Antimonsäureanhydrid berechnet; um mich von der Abwesenheit von Trioxyd zu überzeugen, habe ich Analyse 1 nach einfachem Glühen der Substanz, Analyse 2 uach Behandeln der Substanz mit Salpetersäure und durch darauffolgendes Glühen ausgeführt. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

---

[1]) Ann. Chem. (1844) **51**, 182.

1. 0,6004 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,4794 Grm. Sb_2O_4, entsprechend 0,5046 Grm. Sb_2O_5.

2. 0,7142 Grm. Substanz gaben durch Behandlung mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen 0,5714 Grm. Sb_2O_4, entsprechend 0,6015 Grm. Sb_2O_5.

Gefunden:

	1.	2.
Sb_2O_5	84,05	84,28 %
H_2O	15,95	15,77 „ .

Da beide Analysen, welche, wie oben angegeben, in verschiedener Weise ausgeführt wurden, übereinstimmen, so folgt zuerst, dass die untersuchte Substanz kein Antimontrioxyd enthalten kann, da letzteres durch Glühen ohne Salpetersäure theilweise sublimirt wäre, einen Verlust veranlassend. Ferner führen die oben angegebenen Zahlen zur Formel der Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, welche

Sb_2O_5	85,54 % [1]
H_2O	14,46 „ .

verlangt.

Zwar ist die gefundene Wassermenge ca. 1,5 % höher, als die von der Formel H_3SbO_4 verlangte: es sei aber bemerkt, dass dieselbe sich innerhalb bestimmter Grenzen in den aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen Produkten ändert; in der That enthielt die von einer anderen Darstellung herrührende Antimonsäure 14,38 %, und diejenige aus einer dritten Darstellung 16,68 % Wasser. Uebrigens haben die verschiedenen Chemiker, welche Orthoantimonsäure untersuchten, Fremy[2]), Geuther[3]), Daubrawa[4]) und Conrad[5]), veränderliche Mengen Wasser in der an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Säure gefunden.

Um die Bildung von Antimonsäure zu erklären, muss man annehmen, dass eine Oxydation stattfindet. In der That ist das in der alkalischen Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Kalihydrat auf Antimontrisulfid entsteht, enthaltene Antimon als Antimonoxydverbindung vorhanden, d. h. als Kali-

---

[1]) Atomgewicht des Antimons = 119,6.
[2]) Ann. chim. phys. (1848) [3] 23, 404.
[3]) Dies. Journ. [2] 4, (1871) 438.
[4]) Ann. Chem. 186, (1877) 110.
[5]) Chem. News 40, (1879) 197.

Antimonit und Sulf-Antimonit; ich habe mich sogar durch die Analyse überzeugt, dass Schwefelsäure aus dieser Lösung reines Antimontrisulfid fällt.

	Berechnet:	Gefunden:
S	28,57	28,79 %.

Die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs der Luft soll ausgeschlossen sein, da ich bei einem in Wasserstoffatmosphäre ausgeführten Versuch auch Antimonsäure erhalten habe. Die Oxydation muss daher durch das Kupferoxyd bewirkt werden, welches in Kupferoxydul übergeht.

Um das zu beweisen, sammelte ich auf einem Filter den schwarzen Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die alkalische Lösung von Kali-Antimonit und Sulf-Antimonit sich gebildet hatte, wusch denselben zuerst mit reinem Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser, um jede Spur Kupferoxyd wegzunehmen, und behandelte ihn endlich in der Kälte mit einer Mischung von 1 Vol rauchender Salzsäure und 3 Vol Wasser: Schwefelkupfer blieb so ungelöst zurück, und die filtrirte farblose Flüssigkeit gab beim Zersatz von Natronlauge einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, welches mit einem Ammoniaküberschuss behandelt, eine farblose Lösung lieferte, die beim Stehen an der Luft in Blau überging.

Aus dem Obenangeführten ergiebt sich, dass das Hydrat Sb_2O_3, $2H_2O$ nicht existirt, und dass, wenn man in der obenangegebenen Weise arbeitet, das Kupferoxyd, das Kali-Antimonit und das Kalisulf-Antimonit oxydirt und letzteres entschwefelt, so dass endlich in der Lösung antimonsaures Kalium vorhanden ist, aus welchem Essigsäure Ortho-Antimonsäure fällt.

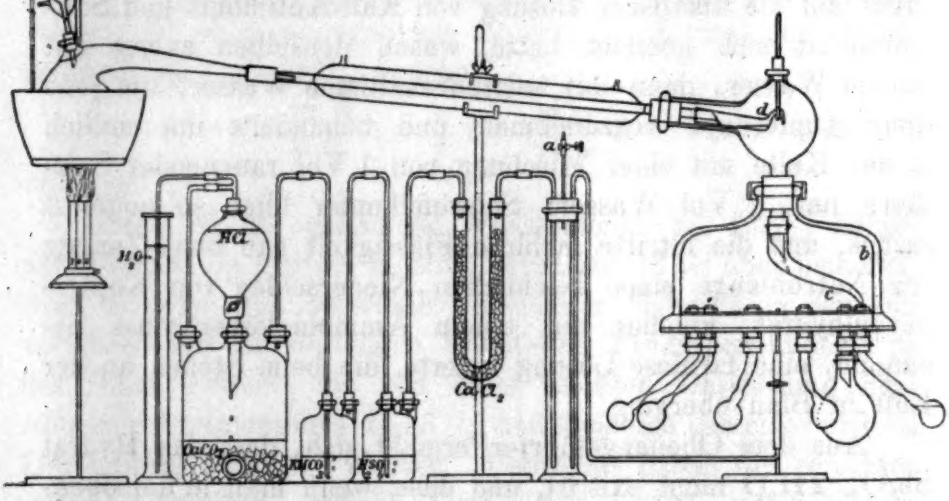
Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber zwei neue Laboratoriumsapparate;

von

C. V. Schon.

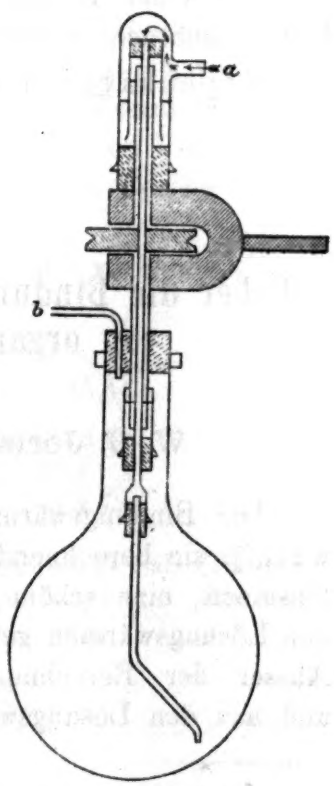
Zinkalkyle werden gewöhnlich in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt, aber die Handhabung dieser Stoffe bietet immer Schwierigkeiten dar. Durch den abgebildeten Apparat wird man einige dieser Schwierigkeiten beseitigen. Will man z. B. Zinkäthyl darstellen, und folgt der von Gladstone und Tribe angegebenen Methode[1]), so macht man die Aenderung,



dass das Zink-Kupfer-Element in einer tubulirten Retorte mit Kugelrückflusskühler, der durch einen Quecksilberverschluss abgesperrt ist, angebracht wird; nach dem Verlaufe der Reaction verbindet man die Retorte mit einer Liebig'schen Kühlröhre, die in Verbindung mit der unten zu beschreibenden Vorlage steht. Dadurch erreicht man eine weit vollständigere Abkühlung der Jodäthyldämpfe und ein vollständigeres Abdestilliren des Zinkäthyls, als wenn man den obengenannten Verfassern folgend den Rundkolben mit gewöhnlichem Kühler anwendet, der erst zum Rückfluss, dann zum Abdestilliren benutzt wird. Die Vorlage, deren Construction aus der Zeich-

[1]) Ber. 6, 200.

nung hervorgeht, wird auf folgende Art benutzt. Die Vorlage und die damit verbundene Kühlröhre werden sorgfältig mit trockner Kohlensäure gefüllt, und ebenso die Kugeln, was sich leicht mittelst eines langen, dünnen Gummischlauches machen lässt — indem der Quetschhahn *a* verschlossen bleibt; wenn die Retorte mit der Kühlröhre verbunden ist, wird der Hahn wieder geöffnet und man hält immer eine langsame Kohlensäureentwickelung im Gange. Man destillirt folglich nicht im Kohlensäurestrom, sondern in Kohlensäureatmosphäre. Ein Behälter wird durch Drehung der Glocke *b* unter den Abfluss *c* gebracht, der Behälter *d* wird gehoben, und man destillirt so viel, als man wünscht, in das Gefäss ab, dann senkt man wieder den Behälter *d*, während man ein neues Gefäss unter den Abfluss bringt. Wenn das gemacht ist, wird *d* wieder gehoben und dadurch fliesst, was in der Zwischenzeit überdestillirt ist, durch den Abfluss in das Gefäss herab, so dass man während des Wechsels von Vorlagen nichts verliert. Nach beendeter Abdestillation lassen sich die Gefässe mit einem Bunsen-Brenner leicht abschmelzen.



Der Apparat hat sich durch wiederholte Versuche zweckmässig erwiesen.

Den zweiten Apparat wird man mit Erfolg bei der Einwirkung von Gasen auf Stoffe, die in einer Flüssigkeit aufgeschwemmt sind, benutzen, z. B. bei der Darstellung von Manganodithionat durch Zuleiten von SO_2 zu MnO_2, in kaltem Wasser aufgeschlemmt, oder bei der Darstellung von Baryumpermanganat aus in Wasser aufgeschlemmtem $BaMnO_4$ durch Einleiten von Chlor; auch bei der Darstellung von salzsaurem Glycocollester durch Zuleiten von HCl zu in absolutem Alkohol aufgeschlemmtem salzsaurem Glycocoll ist es zu empfehlen, und ebenso, wenn ein Gas

aus einer Flüssigkeit durch eine andere Luftart ausgetrieben werden soll (z. B. H_2S durch CO_2, wenn die Flüssigkeit Erwärmen nicht verträgt) u. s. f. Der Apparat, dessen Einzelnheiten die Figur zeigt, wird so benutzt, dass man den Stoff mit der Flüssigkeit, in welcher er aufgeschlemmt werden soll, in den Kolben bringt; das Gas wird durch *a* zugeleitet und passirt den von den Pfeilen angegebenen Weg, während die anderen Ausgänge durch einen Flüssigkeitsverschluss (Quecksilber, Schwefelsäure, Wasser u. s. f., je nach den Umständen) gesperrt sind. Durch eine Schnur ohne Ende und eine Wasserturbine wird die Röhre zur Rotirung gebracht und hält dadurch den Stoff aufgeschlemmt, während zu gleicher Zeit das Gas durch die feinen Oeffnungen im unteren Ende der Röhre ausströmt.

(Man kann nach Belieben Röhren von verschiedener Form in denselben Apparat einstellen). Durch *b* entweicht das überschüssige Gas.

Die beiden oben beschriebenen Apparate werden demnächst von den Herren Max Kaehler und Martini in den Handel gebracht werden.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranstalt.

Ueber die Bindungswärme des Krystallwassers von organischen Verbindungen;

von

W. J. Jorissen und E. van de Stadt.

Die Bindungswärme des Krystallwassers hat, seit Frowein[1]), sie berechnend aus den von ihm gemessenen Maximaltensionen, eine schöne Uebereinstimmung fand mit dem aus den Lösungswärmen gefundenen Werthe, an Belang gewonnen. Ausser der Berechnung aus den Krystallwasserspannungen und aus den Lösungswärmen ist noch ein dritter Weg offen,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 5.

welcher jedoch nur bei organischen Verbindungen angewandt werden kann. Verbrennt man nämlich Hydrat und Anhydrid in einer Atmosphäre von Sauerstoff, welche gesättigt ist an Wasserdampf, sodass alles Wasser, das entsteht, flüssig wird, so ist dem Gesetz von Hess zufolge die Differenz zwischen beiden Verbrennungswärmen der Bindungswärme des Krystallwassers gleich. Unter Bindungswärme versteht man hier die Wärmetönung, die erfolgt, wenn festes Anhydrid sich mit flüssigem Wasser zu festem Hydrate verbindet.

Weil aber die Verbrennungswärmen viel grössere Zahlen sind als die Lösungswärmen, so wird, auch falls man beide Werthe mit derselben procentischen Genauigkeit bestimmt, doch die aus den Verbrennungswärmen gefundene Bindungswärme nicht so genau sein, wie die aus den Lösungswärmen gefundene.

Bei Citronensäure z. B. wird ein Fehler von 0,1 % in einer der Verbrennungswärmen einen Fehler von 0,5 Cal. und derselbe Fehler in einer der Lösungswärmen nur einen Fehler von 0,01 Cal. in der Bindungswärme geben.

Es schien uns wichtig, die Werthe der Bindungswärmen, nach beiden Wegen gefunden, mit einander zu vergleichen. Es ergiebt sich hier doch eine Prüfung der Genauigkeit, welche mit der heutigen Methode zur Bestimmung von Verbrennungswärmen, nämlich mit der Bertholot'schen Bombe oder mit der Granate von Mahler zu erhalten ist.

Zur Vergleichung waren einige Zahlen vorhanden, und zu diesen haben wir einige zugefügt.

Citronensäure: $C_6H_8O_7 . H_2O$.

Verbrennungsw. des Anhydrids pro Grm.-Mol. 475,8 Cal. (Louguinine[1])
„ „ Hydrats „ „ „ 472,6 „ „
3,2 Cal.

Lösungswärme des Hydrats pro Grm.-Mol. −6,43 Cal. (Thomsen[2])
„ „ Anhydrids „ „ „ −3,82 „ (Massol[3]).
2,61 Cal.

Uebereinstimmung gut.

---

[1]) Ann. chim. [6] 23, 204 (1891).
[2]) Therm. Unters. 3, 197.
[3]) Ann. chim. [7] 1, 240 (1894).

Traubensäure: $C_4H_6O_6 . H_2O$.

Verbrennungswärme des Anhydrids pro Grm.-Mol. 277,7 Cal. (±0,4 Cal.) (Ossipoff[1])

„ „ Hydrats „ „ „ 277,6 „ (±0,8 Cal.) (Ossipoff)

Lösungswärme des Hydrats pro Grm.-Mol. −6,90 Cal. (Berthelot und Jungfleisch[2])

„ „ Anhydrids „ „ „ −5,52 „ (Dieselben.)

1,48 Cal.

Die Differenz zwischen der grössten Verbrennungswärme des Anhydrids und der kleinsten des Hydrats ist 1,2 Cal.

Kreatin: $C_4H_9N_3O_2 . H_2O$.

Verbrennungsw. des Anhydrids pro Grm.-Mol. 560,1 Cal. (Stohmann[3])

„ „ Hydrats „ „ „ 553,4 „ „

6,7 Cal.

Lösungswärme des Hydrats pro Grm.-Mol. −6,2 Cal. (Matignon[4])

„ „ Anhydrids „ „ „ −2,7 „ „

3,5 Cal.

Da die verschiedenen Zahlen der Verbrennungswärmen nur höchstens 0,4 Cal. vom Mittel abweichen und die Zahlen der Lösungswärmen auch zuverlässig sind, so ist die Differenz der nach beiden Wegen gefundenen Bindungswärmen vielleicht, wie auch Matignon meint, auf Unreinheit der Präparate zurückzuführen.

Milchzucker: $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$.

Verbrennungsw. des Anhydrids pro Grm.-Mol. 1351,4 Cal. (Stohmann[5])

„ „ Hydrats „ „ „ 1345,2 „ „

6,2 Cal.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 1105.
[2]) Dictionnaire (Wurtz) **3**, 226.
[3]) Dies. Journ. [2] **44**, 389 (1891).
[4]) Ann. chim. [6] **28**, 393, 394.
[5]) Dies. Journ. [2] **45**, 314.

Lösungswärme des Anhydrids pro Grm.-Mol. +2,5 Cal. (Jorissen und van de Stadt.[1])
„ „ Hydrats „ „ „ −3,66 „ (Berthelot[2]).
6,16 Cal.

Uebereinstimmung also gut.

Oxalsäure: $C_2O_4H_2 . 2H_2O$.

Verbrennungsw. des Anhydrids pro Grm.-Mol. 61,1 Cal. (Stohmann[3])
„ „ Hydrats „ „ „ 53,7 „ (J. u. v. d. St.[4])
7,4 Cal.

Lösungsw. d. Hydrats pr. G.-M. −8,49 Cal. (Berth.[5]) −8,59 Cal. (Thoms.[6])
„ „ Anhydr. „ „ −2,29 „ „ −2,26 „ „
6,20 Cal. 6,33 Cal.

Zur Verbrennung des Hydrats wurde eine Campherpastille ausgehöhlt, mit Oxalsäure gefüllt und wieder mit Campher geschlossen. Die Verbrennung geschah mit der Granate von Mahler.

Raffinose: $C_{18}H_{32}O_{16} . 5H_2O$.

Lösungsw. d. Anhydr. pr. G.-M. +8,38 Cal. (Berth.[7]) +8,0 Cal. (J. u. v. d. St.[8])
„ „ Hydrats „ „ −9,72 „ „ −9,74 „ „
18,10 Cal. 17,74 Cal.

Verbrennungsw. d. Anhydr. pr. G.-M. 2026,5 Cal. (3 Verbr. 2022—2030)
„ „ Hydrats „ „ 2019,7 „ (5 „ 2017—2025) } (Stohmann)
6,8 Cal.

Wir bestimmten in der Mahler'schen Granate die Verbrennungswärme des Hydrats, eines Präparates, das wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. C. Scheibler verdanken. Es war bereitet aus Baumwollsamenmehl.

---

[1]) Maandbl. v. Natuurw. 1894, 5.
[2]) Méc. chim. **1**, 545.
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 204.
[4]) Maandbl. v. Natuurw. 1894, 3.
[5]) Méc. chim. **1**, 526.
[6]) Therm. Unters. **2**, 293.
[7]) Compt. rend. **111**, 13.
[8]) Maandbl. v. Natuurw. 1894, 5.
[9]) Dies. Journ. [2] **45**, 319.

Nr.	Gewicht Raffinose	Gewicht Naphtalin	Temperat.-steigerung (corr.)	Wärmetönung	Verbrennungsw. d. Naphtalin
1.	0,9745	0,0079	1,169°	3393,6 Cal.	76,1 Cal.
2.	0,1348	0,0106	1,371°	3980,0 „	102,1 „
3.	0,9735	0,0069	1,164°	3379,1 „	66,4 „

Nr.	Verbrennungswärme des Eisens	Bildungswärme der Salpetersäure	Verbrennungswärme von 1 Grm. Raffinose	Verbrennungsw. von 1 Grm.-Mol. Raffinose
1.	15,3 Cal.	8,9 Cal.	3379 Cal.	2007,1 Cal.
2.	15,7 „	8,5 „	3397 „	2017,0 „
3.	15,7 „	8,0 „	3378 „	2006,5 „
			Mittel	2010,5 Cal.

Verbrennungsw. des Anhydrids pr. G.-M. 2026,5 Cal. (Stohmann)
„ „ „ Hydrats „ „ 2010,5 „ (J. u. v. d. St.)
16,0 Cal.

Die Differenz mit dem aus den Lösungswärmen gefundenen Werthe beträgt nur 0,1% der Verbrennungswärmen.

Von Kaffeïn, Alloxan, Hydurilsäure und Barbitursäure, von welchen die Verbrennungswärmen des Anhydrids[1]) und die Bindungswärmen des Krystallwassers[2]) bekannt sind, lassen sich die Verbrennungswärmen des Hydrats (bei const. Vol.) auf ungefähr 1014 Cal., 273 Cal., 656 Cal. und 350 Cal. berechnen.

Ueber Glucose, Maltose, Rhamnose, Trehalose, Parabansäure, Asparagin und Alloxantin, wovon schon ein Theil der Zahlen bekannt ist, hoffen wir später berichten zu können.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, September 1894.

---

[1]) 1016,5 Cal., 277,9 Cal., 660,5 Cal. u. 354,2 Cal., Matignon, Ann. chim. [6] 28. Für Kaffeïn fand Stohmann 1014,9 Cal., dies. Journ. [2] 44, 391.

[2]) 1,72 Cal., 4,8 Cal., 5,0 Cal. u. 4,0 Cal., Matignon, a. a. O.

Einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung;

von

J. Walter.

Bis jetzt existirt in der Technik der organischen Verbindungen ein einziges Beispiel, wo durch das einfachste aller Oxydationsverfahren, durch eine theilweise, wirkliche Verbrennung, eine Substanz aus einer anderen hergestellt wird: der Formaldehyd aus Methylalkohol.

Nachdem Tollens[1]) die dafür zuerst von Hofmann[2]) angegebene und dann von Loew[3]) modificirte Darstellungsmethode so verbessert hatte, dass man nur die Apparate entsprechend zu vergrössern und aus Metall herzustellen brauchte, um sofort im Grossen damit arbeiten zu können, lag es nahe, diese Oxydationsweise auch für andere, ähnliche Zwecke auf ihre Anwendbarkeit zu untersuchen. Im Laufe der letzten Jahre habe ich mich öfters mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt; die dabei erhaltenen Produkte entsprechen theils einer wirklichen Oxydation, theils sind es nur solche, wie man sie beim Durchleiten derselben Substanzen durch glühende Röhren eben auch erhält, nie aber bin ich auf Ausbeuten gekommen, welche sich jener des Formaldehyds auch nur entfernt nähern.

Eine Reihe von Versuchen stellte ich mit Toluol an, nachdem mir der erste, unter Verwendung von Kupferspiralen, die Bildung von Benzaldehyd erwiesen hatte. Die durch Abkühlung aus dem Gasstrome abgeschiedene Flüssigkeit, in der sich stets sauer reagirende Wassertropfen am Boden vorfanden, wurde nach einander mit Lösungen von Soda, Bisulfit und kaustischem Natron ausgeschüttelt und schliesslich destillirt. Den Benzaldehyd schied ich aus der Bisulfitlösung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückfluss-

---

[1]) Ber. 19, 2183. [2]) Das. 2, 152; Ann. Chem. 145, 357.
[3]) Dies. Journ. [2] 33, 321.

kühler ab, condensirte den Aetherverdampfungsrückstand unter Salzsäurezusatz mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan und krystallisirte dieses aus Ligroïn. Der erste Versuch hatte aus 200 Grm. überdestillirtem Toluol circa 1 Grm. Grünleukobase ergeben; später nahm ich verkupferten Asbest zwischen Kupferspiralen, bei einer solchen gingen in $4^1/_2$ Stunden aus dem auf 58°—63° erwärmten Toluol 143 Grm. über, von welchen 123 Grm. zurückerhalten und 3 Grm. Grünleucobase — entsprechend etwa 1 Grm. Benzaldehyd — gewonnen wurden. Das verhältnissmässig günstigste Resultat erzielte ich mit Asbest, der mit vanadinsaurem Ammoniak getränkt, dann geglüht worden war und zwischen ungetränkten Asbestrollen zur Verwendung kam. Hierbei war das Toluol auf 61°—64° erwärmt, es verflüchtigten sich in 3 Stunden 178 Grm., von denen 126 Grm. wiedergewonnen wurden; ich erhielt 9,5 Grm. Leucobase, welchen 3 Grm. Aldehyd entsprechen, das sind 1,6 % des angewandten oder 5,7 % des verbrauchten Toluols. Auch mit Asbest allein lässt sich ein regelmässiges, ohne äussere Erhitzung fortdauerndes Glühen unterhalten; bei einem solchen Versuch gingen innerhalb $3^1/_2$ Stunden bei einer Toluoltemperatur von meist 60°—63° 140 Grm. über, woraus ich 4,5 Grm. Grünleucobase und 81 Grm. Retourtoluol erhielt, entsprechend 1,1 % des verflüchtigten und 3 % des verbrauchten Toluols an Benzaldehyd. — Ein andermal benutzte ich Asbest, der durch Tränken mit Eisenchloridlösung, Behandeln mit Ammoniak und Glühen mit Eisenoxyd überzogen war, er kam zwischen Eisenspiralen zur Verwendung; die Toluoltemperatur hatte ich hierbei auf 70°—74° gehalten, es gingen in 2 Stunden 474 Grm. über, welche 2 Grm. Tetramethyldiamidotriphenylmethan ergaben.

Neben dem Benzaldehyd entstand bei allen diesen Versuchen Benzoësäure, bei jenem mit Vanadinasbest relativ am meisten, etwa $^1/_4$ Grm.; hier konnte sie genauer als solche identificirt werden, als in den anderen Fällen, wo sie nur in noch geringeren Mengen auftrat.

Benzylalkohol honnte ich nicht nachweisen, er müsste sich beim Fractioniren des Toluols finden; nur bei der Verwendung von Eisenasbest gingen zwischen 115°—150° $^1/_2$ Ccm. über,

sonst fiel das Thermometer, nachdem es auf 112°—115° gestiegen, sofort wieder, indem nur wenig, bedeutend höher siedender Rückstand im Kölbchen zurückblieb. Bei dem Versuche mit Vanadinasbest erstarrte dieser Fractionsrückstand rasch zu einem Gehäu feiner Nädelchen, die sich nach weiterer Reinigung als Anthrachinon mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erwiesen; neben diesen sind noch leichter lösliche Substanzen vorhanden, die ich aber bei ihrer geringen Menge weder hier, noch in den anderen Versuchen, wo ich kein Anthrachinon auffand, rein abscheiden konnte. Sie krystallisiren aus Alkohol, Ligroïn oder Benzol wohl in langen breiten Nadeln oder Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt variirt sehr, theils unter, theils etwas über 100°, es sind vielleicht Dibenzyl, Stilben, Ditolyl oder ähnliche Condensationsprodukte darin enthalten.

Beim Durchleiten von mit Phenoldämpfen beladener Luft durch das Kupferspiralen enthaltende Glührohr entsteht ein in Alkali unlöslicher Körper, der nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol bei 77° — 78° schmolz und wohl Diphenylenoxyd ist, dessen Schmelzpunkt bei 80°—81° liegt.

Aus dem Condensat des in gleicher Weise behandelten Diphenylamins konnte ich Carbazol, aus jenem des Methyldiphenylamins Acridin abscheiden und sicher nachweisen, doch entstanden diese nur in geringer Menge; von dem auf 240°—250° erhitzten Diphenylamin waren in $1^1/_3$ Stunde 70 Grm. übergegangen, von dem auf 220°—240° erhitzten Methyldiphenylamin in 3 Stunden 73 Grm.

Beim Monomethylorthotoluidin erstreckt sich die Zersetzung auf einen grösseren Theil der durch den Luftstrom bei 150°—165° mitgeführten Substanzmenge — 311 Grm. in 3 Stunden — doch konnte ich nur o-Tolunitril abscheiden und dieses durch die Ueberführung in o-Toluylsäure, sowie weiter in Phtalsäure und dessen Anhydrid identificiren.

Der für diese Versuche benutzte Apparat war ungefähr der gleiche, wie ihn Tollens für den Formaldehyd angegeben hat, nur erfolgte das Erhitzen der zu verflüchtigenden Substanzen über freier Flamme in einem kleinen Kölbchen, das

mit Luftzuführungsröhre, Thermometer und Tropftrichter versehen ist; die Luft strömte unten aus mehreren kleinen Oeffnungen aus. Der mit den Dämpfen beladene Luftstrom ging durch ein möglichst kurzes, mit Asbestcarton eingehülltes Röhrchen zum Glührohr, das senkrecht auf dem Kühler stand; die Glühzone konnte durch eine verschiebbare Asbesthülse vor Abkühlung geschützt werden. Nach dem Kühler passirte der Gasstrom 3 grössere Flaschen, die bei manchen Versuchen mit Eis gekühlt wurden; bei festen Substanzen blieb der Kühler weg, das Glührohr führte direct in die erste Condensationsflasche. Zur Unterhaltung eines möglichst gleichmässigen, nach Wunsch schwächeren oder aber lebhafteren Glühens während der ganzen Dauer eines Versuches ist es nothwendig, ausser Regulirung des Luftstromes und der Temperatur der Substanz, besonders noch auf ein gleichmässiges Niveau derselben im Kölbchen zu achten und dasselbe, zur leichteren Einhaltung, auf letzterem zu markiren.

Bei den hier mitgetheilten Untersuchungen habe ich nur jene Substanzen isolirt, die in den Produkten der theilweisen Verbrennung am leichtesten aufzufinden und zu identificiren waren, einige andere Versuche ergaben mir keine solchen. Ich habe diese Resultate hier mitgetheilt, welche eigentlich mehr eine orientirende Voruntersuchung bilden, da ich nur mit oft langen Unterbrechungen dieselben vervollständigen kann; vielleicht ist einer meiner Herren Collegen in der Lage, die Sache aufzunehmen und hat, was die Hauptsache ist, eine gute Idee und eine glückliche Hand, um die Ausbeuten zu erhöhen, möglicher Weise fehlt ja nur eine Kleinigkeit — wie seiner Zeit beim Formaldehyd — um eine technische Verwerthung zu ermöglichen. Die Vorbedingungen sind wohl bei den Kohlenwasserstoffen nicht so günstig wie beim Methylalkohol, dessen Molekül durch die OH-Gruppe schon leichter angreifbar gemacht ist, doch Aussicht auf Erfolg ist immerhin vorhanden; die Versuchsbedingungen lassen sich noch in mannigfachster Weise variiren, der Asbest mit anderen Sauerstoffüberträgern tränken u. s. w. An eine praktische Anwendbarkeit einer solchen Oxydation kann in den Fällen nicht gedacht werden, wo es sich um werthvollere Rohmaterialien handelt und ein kleiner Materialverlust, durch gänzliche Verbrennung, schon

die ganzen Oxydationsspesen aufwiegt; ganz anders liegt die Sache da, wo eine grössere Marktwerthsdifferenz zwischen Rohmaterial und Oxydationsprodukt zu Gunsten des letzteren vorhanden ist, also z. B. bei einer Verarbeitung von Toluol, Naphtalin, natürlichem Methan, niedrig siedenden Petroleumdestillaten und dergleichen.

Basel, November 1894.

Bemerkung zu der Arbeit der Herren Curtius und Dedichen: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat“;

von

A. Purgotti.

In der oben genannten, am 25. Juli bei der Redaction dieser Zeitschrift eingegangenen und den 15. September veröffentlichten Arbeit theilen die Verff. nebst anderen Untersuchungen ihre Beobachtungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol und 1, 2, 4, 6-Chlortrinitrobenzol mit, und beschreiben das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin, sowie das 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin, nebst einigen Derivaten.

Den genannten Verfassern ist ohne Zweifel meine erste vorläufige Mittheilung „*Sull'azione dell' idrato d'idrazina sul cloruro di picrile*“ unbekannt geblieben, welche der Redaction der Gazzetta Chimica Italiana am 29. December 1893 eingesandt und den 15. März 1894 publicirt wurde. In jener Mittheilung gab ich schon die Beschreibung des 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazins und behielt mir vor, Weiteres über dieselbe Frage und über die Chlordinitrobenzole zu veröffentlichen. Ebenso entging den Herren Curtius und Dedichen meine Mittheilung „*Sulla 2, 4-dinitrofenil-idrazina e sulla picril-idrazina e loro derivati*“, die bei der Redaction der Gazzetta Chimica Italiana am 9. Mai eingegangen, im Hefte desselben Monats angemeldet und am 4. Juli d. J. veröffentlicht wurde.

In dieser Arbeit kam ich zu denselben Schlussfolgerungen, wie Curtius und Dedichen, und unter den verschiedenen Derivaten beschrieb ich schon das Condensationsprodukt des Pikrylhydrazins mit Acetessigester, ein Produkt, das die Verfasser noch nicht erhalten haben.

Aus den oben angeführten Daten geht wohl die Priorität der Synthese des 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazins und des 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazins mittelst des Hydrazinhydrats hervor.

Pavia, Laboratorium für allgem. Chemie, Novemb. 1894.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine[1]);

von

M. Busch.

(I. Mittheilung.)

Während das o-Phenylendiamin und seine Homologen, sowie deren Substitutionsprodukte seit einer langen Reihe von Jahren in ausgiebiger Weise studirt worden sind, haben erst die Forschungen der letzten Zeit uns einigen Aufschluss über das Verhalten solcher Diamine gegeben, welche eine Amidogruppe im Kern, die andere in der orthoständigen Seitenkette enthalten. Die ersten Arbeiten in dieser Hinsicht wurden von E. Lellmann und C. Stickel[2]) ausgeführt, jedoch ohne den beabsichtigten Erfolg, insofern es nicht gelang, durch Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrobenzylchlorid das gewünschte o-Nitrobenzylamin zu gewinnen. Die genannten Forscher beschränkten daher ihre Untersuchungen auf einige Säurederivate des o-Amidobenzylamins, die sie irrthümlich, wie Söderbaum und Widman[3]) späterhin darlegten, für innere Anhydride hielten. Kurze Zeit darauf beschrieb dann S. Gabriel[4]) eine neue Reaction zur Darstellung primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen mittelst Phtalimidkalium; diesen schönen Untersuchungen verdanken wir u. a. auch die Entdeckung des o-Amidobenzylamins.

Wie Gabriel weiterhin zeigte, kann die Darstellung des o-Nitrobenzylamins auch aus o-Nitrobenzylchlorid und Ammoniak bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak — allerdings mit mangelhafter Ausbeute — bewerkstelligt werden. o-Nitrobenzylchlorid wirkt in derselben Weise auf primäre aliphatische Amine ein beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr; Gabriel gelangte so zu monosubstituirten o-Nitro-

[1]) Von dem Verf. seiner Habilitationsschrift sowie einigen Dissertationen aus dem hiesigen Institut entnommen.

[2]) Ber. **19**, 1604. [3]) Das. **23**, 2187. [4]) Das. **20**, 2224.

benzylaminen, nachdem bereits vorher Söderbaum und Widman (a. a. O.) durch Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid mit aromatischen Aminen und Reduction der erhaltenen Nitroverbindungen o-Amidobenzylamine mit aromatischem Substituenten dargestellt hatten.

Ich habe nun im Verlaufe der letzten Jahre — theilweise im Verein mit jüngeren Fachgenossen — die o-Amidobenzylamine an einer grösseren Anzahl von Derivaten speciell zum Zweck synthetischer Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe studirt und gebe im Nachstehenden einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate.

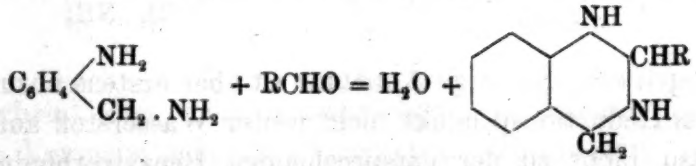
Abgesehen von einigen Säurederivaten waren bisher von den o-Amidobenzylaminen ausser der Stammsubstanz, dem o-Amidobenzylamin, noch das o-Amidobenzylanilin und -p-toluidin bekannt. Was zunächst die Darstellung der genannten Basen aus den o-Nitrobenzylaminen anbetrifft, so hat C. Paal[1]) gezeigt, dass die Nitrobenzylaniline bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure der Hauptsache nach nicht die entsprechenden Amidobasen, sondern die um vier Wasserstoffatome ärmeren Indazolderivate liefern; dagegen habe ich bei Anwendung desselben Reductionsmittels bei den Nitrobenzylaminen mit aliphatischen Substituenten, ebenso wie Gabriel a. a. O. beim Nitrobenzylamin selbst, die Bildung von Indazolen nicht beobachten können. — Das von Söderbaum und Widman zur Darstellung des o-Amidobenzylanilins und -p-toluidins angewandte Reductionsverfahren — Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur — fand ich in allen Fällen für Derivate mit aromatischen Substituenten sehr geeignet, jedoch kann auch hier die Bildung von Indazolen nie ganz vermieden werden, sodass das Reductionsprodukt stets mit grösseren oder geringeren Mengen dieser Nebenprodukte verunreinigt ist; die Trennung von diesen letzteren lässt sich jedoch in der im experimentellen Theile angegebenen Weise leicht und vollständig bewerkstelligen. Ein zweites Nebenprodukt wurde bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-o-toluidins (siehe dieses) beobachtet, welches dadurch entstanden, dass 2 Mol. der Nitroverbindung zu einem Azokörper zusammengetreten. Bemerkenswerth ist, dass aus

[1]) Ber. 24, 959 u. 3058.

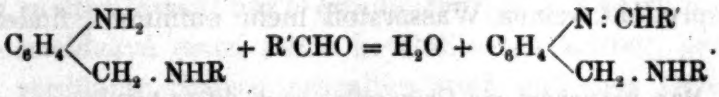
den o-Nitrobenzylnaphtylaminen bei der genannten Reductionsmethode keine Indazolderivate entstehen.

Der Charakter der monosubstituirten o-Benzylendiamine von der Form $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NHR\end{cases}$ wird wesentlich durch die Natur des Substituenten R bedingt. Während das o-Amidobenzylamin selbst, sowie die Derivate mit aliphatischen Substituenten flüssige Verbindungen sind mit ausgesprochen basischen Eigenschaften — sie ertheilen dem Wasser alkalische Reaction und ziehen Kohlensäure aus der Luft an — stellen die Abkömmlinge der aromatischen Reihe gut krystallisirende Substanzen dar; tritt schon in den Phenylderivaten der basische Charakter gegenüber denen mit aliphatischem Rest zurück, so ist er vollends in den Amidobenzylnaphtylaminen so sehr abgeschwächt, dass deren Salze in neutraler wässriger Lösung theilweise dissociiren. — Die Basen verbinden sich mit 2 Mol. einer einbasischen Säure; von einigen wenigen Derivaten wurden auch Salze mit 1 Mol. Säure erhalten.

Mit Aldehyden condensiren sich die o-Amidobenzylamine sehr leicht; der Process verläuft beim o-Amidobenzylamin in anderer Weise, wie bei den Substitutionsprodukten, indem in ersterem Falle der Sauerstoff des Aldehyds mit je einem Wasserstoffatom der beiden Amidogruppen als Wasser austritt:



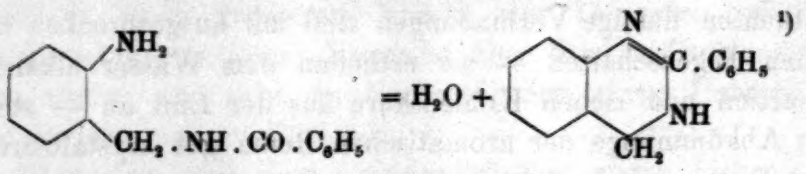
sich also ein vierfach hydrirtes Chinazolin bildet; im zweiten Falle dagegen findet die Vereinigung zwischen dem Aldehyd und der am Kern befindlichen Amidogruppe statt, und es resultiren wirkliche Benzylidenverbindungen:



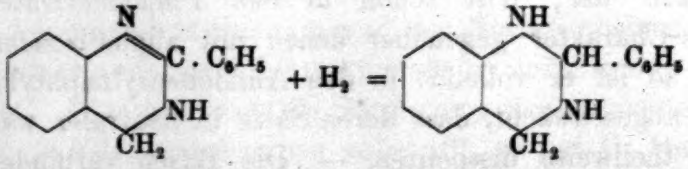
Für die Richtigkeit der ersten Formel spricht die Thatsache, dass der aus Benzaldehyd und o-Amidobenzylamin entstehende Körper mit dem von C. Wolff[1]) durch Hydrirung

[1]) Ber. 25, 3033.

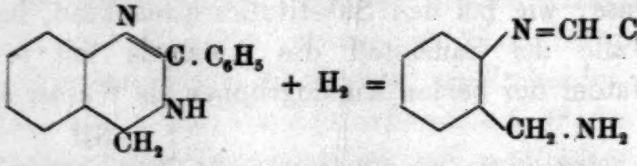
des 2-Phenyldihydrochinazolins gewonnenen 2-Phenyltetrahydrochinazolin identisch ist. Obwohl die geringe Beständigkeit dieser Verbindung — sie wird bereits beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Base und Aldehyd gespalten — mit Rücksicht auf die ringförmige Structur auffällt, so kann doch nach der Bildungsweise des 2-Phenyldihydrochinazolins aus o-Amidobenzylbenzamid:

I. 

[1])

II. 

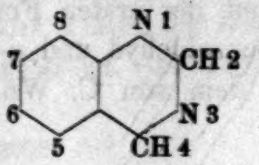
nicht wohl ein Zweifel bezüglich der angeführten Constitutionsformel aufkommen. Allerdings scheint auf den ersten Blick die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Wasserstoffaddition auch unter Spaltung des Ringes stattfinden kann:



Gegen eine derartige Annahme ist aber erstens anzuführen, dass das Reductionsprodukt nicht weiter Wasserstoff aufnimmt, sich also nicht zu der entsprechenden Benzylverbindung reduciren lässt, und zweitens ist auch der Uebergang der Doppelbindung in einfache entschieden wahrscheinlicher, als die Spaltung des Ringes bei der einfachen Bindung im Sinne der zuletzt angeführten Gleichung. Dass das fragliche Condensationsprodukt keinen Wasserstoff mehr aufnimmt, findet aber

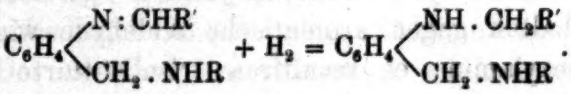
---

[1]) Man bezeichnet die Chinazoline nach folgendem Schema:

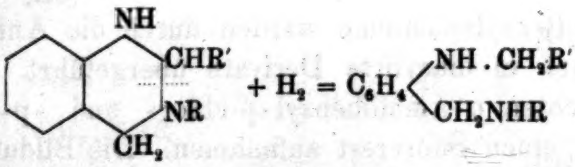


in der Formel eines vierfach, also vollständig hydrirten Chinazolinringes die beste Erklärung.

Die Condensationsprodukte der monosubstituirten o-Benzylendiamine mit Aldehyden sind ebenfalls sehr unbeständig gegen Säuren, sie werden meist schon in der Kälte durch verdünnte Mineralsäuren in ihre Componenten zerlegt. Wenn auch diese Unbeständigkeit a priori die Körper als wirkliche Benzylidenverbindungen zu charakterisiren schien, so bedurfte es doch nach den beim o-Amidobenzylamin gemachten Erfahrungen eines weiteren Anhaltpunktes für diese Ansicht. Ich fand einen solchen in dem Verhalten dieser Verbindungen bei der Reduction mit metallischem Natrium, indem hierbei zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden und die Doppelbindung in einfache übergeht:



Obwohl es auch in diesem Falle vor der Hand nicht undenkbar wäre, dass eine ringförmige Verbindung unter Lösung des Ringes zur Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff befähigt sei:

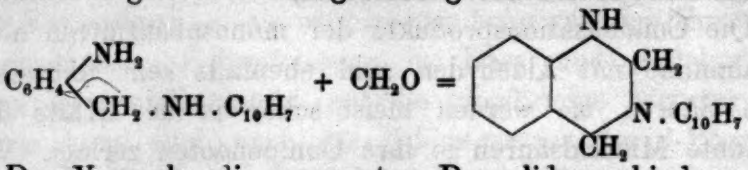


so erscheint dies doch unwahrscheinlich, nachdem die oben citirten Versuche beim 2-Phenyltetrahydrochinazolin die Beständigkeit eines solchen Ringcomplexes gegen die Reduction mit metallischem Natrium dargethan haben.

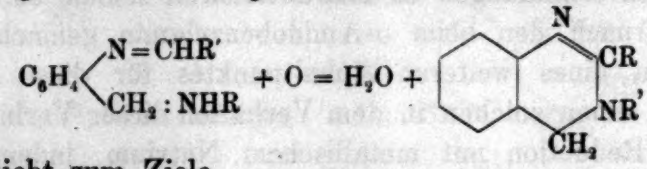
Formaldehyd[1]) bildet mit den in Frage stehenden Basen ölige Condensationsprodukte, die sich leicht in ihre Componenten spalten lassen; nur o-Amidobenzyl-β-naphtylamin lieferte mit Formaldehyd einen schön krystallisirten Körper, der nicht durch verdünnte Säuren gespalten wird und den Daten der

[1]) Es hat sich nachträglich gezeigt, das Formaldehyd bei Gegenwart von Alkali stets in der beim o-Amidobenzyl-β-naphtylamin bezeichneten Weise einwirkt, worüber ich demnächst nähere Mittheilungen machen werde.

Analyse zufolge 3-Naphtyltetrahydrochinazolin ist, also entsprechend folgender Formelgleichung entstanden sein muss:

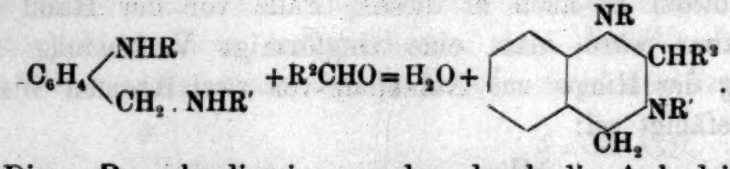


Der Versuch, die genannten Benzylidenverbindungen im Sinne folgender Gleichung zu Chinazolinderivaten zu oxydiren



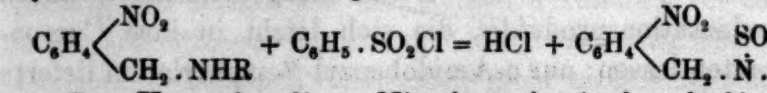
führte nicht zum Ziele.

Die symmetrisch disubstituirten o-Benzylendiamine gleichen, wie beim Benzyl-o-amidobenzylanilin[1]) gefunden wurde, in ihrem Verhalten gegen aromatische Aldehyde wiederum dem o-Amidobenzylamin, es resultiren trisubstituirte Tetrahydrochinazoline:

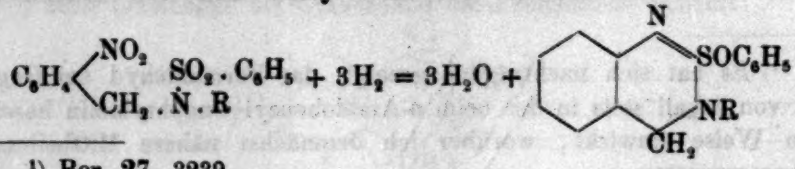


Die o-Benzylendiamine werden durch die Anhydride von Carbonsäuren in diacylirte Derivate übergeführt. Eine Ausnahme machten o-Amidobenzyl-p-chlor- und -p-bromanilin, welche nur einen Säurerest aufnahmen. Die Bildung von Anhydrobasen wurde bei der Einwirkung von Carbonsäuren bis jetzt nicht beobachtet. —

Mit Benzolsulfonchlorid vereinigen sich die monosubstituirten Nitrobenzylamine unter Austritt von Salzsäure zu schön krystallisirten Verbindungen.

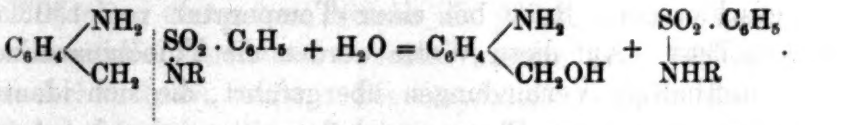


Der Versuch, diese Nitrobenzylaminphenylsulfone durch Reduction in innere Anhydride überzuführen:

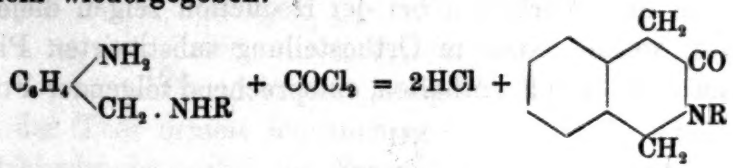


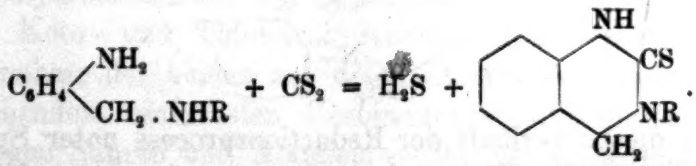
[1]) Ber. 27, 3239.

führte nicht zu dem gewünschten Resultat, dabei fand vielmehr nur eine Reduction zu dem entsprecheeden Amidobenzylaminphenylsulfon statt; es gelang auch nicht, aus diesem letzteren durch Wasserentziehung Anhydroverbindungen zu erhalten. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid — glatter mit alkoholischer Salzsäure — konnte eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung festgestellt werden:



Wie Phosgen und Schwefelkohlenstoff mit o-Diaminen unter Austritt von Salzsäure, resp. Schwefelwasserstoff zu einem fünfgliedrigen Ringe geschlossene Harnstoffe liefern, so bilden sie mit den o-Benzylendiaminen Harnstoffderivate mit einem sechsgliedrigen Ringcomplex, Abkömmlinge des Chinazolins[1]). Der Verlauf der Reaction wird durch folgende Formeln wiedergegeben:





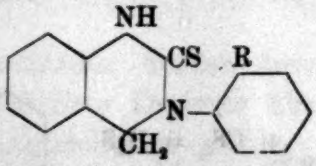
Es ist bezüglich der Reaction mit Schwefelkohlenstoff zu erwähnen, dass dieselbe leicht und glatt verläuft, wenn R Wasserstoff oder ein Alkyl ist, dass sie dagegen bei aromatischen Substituenten nur durch Zuhülfenahme von alkoholischem Kali eingeleitet werden kann. Die anfangs auffallende Thatsache, dass die so gewonnenen Keto- und Thiochinazoline nicht identisch sind mit denjenigen, welche Söderbaum und Widman[2]) aus den entsprechenden Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols erhalten haben, wurde jüngst durch die interessanten Untersuchungen von C. Paal und Vanvolxem aufgeklärt; aus denselben geht hervor, dass

[1]) Ber. 25, 3853. [2]) Das. 22, 1665.

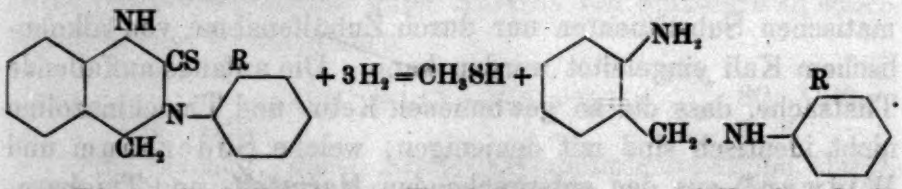
die von Söderbaum und Widman beschriebenen Verbindungen keine Derivate des Chinazolins sondern des Cumazons, resp. Cumothiazons sind.

Die neuen Thiochinazoline werden beim Kochen der alkoholischen Lösungen mit Quecksilberoxyd nicht verändert, wohl aber erfolgt ein Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff und zwar ziemlich glatt, wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 150° einwirken lässt. Auf diese Weise werden die Thiochinazoline in sauerstoffhaltige Verbindungen übergeführt, die sich identisch erwiesen mit den aus Phosgen und den entsprechenden Amidobenzylaminen entstandenen.

Fernerhin kann man den Schwefel mittelst energischer Reduction auch durch Wasserstoff ersetzen; man gelangt so zu denselben Tetrahydrochinazolinen, welche vor einigen Jahren von C. Paal und mir[1]) aus den entsprechenden Dihydrochinazolinen dargestellt wurden. — Eine ganz auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten bei der Reduction zeigen diejenigen Derivate, welche einen in Orthostellung substituirten Phenylkern am 3-Stickstoff enthalten, entsprechend folgender Formel:



Bei diesen verläuft der Reductionsprocess unter Spaltung des Ringes in der Weise, dass einerseits das o-Amidobenzylaminderivat zurückgebildet wird und andrerseits die CS-Gruppe als Methylmercaptan austritt:

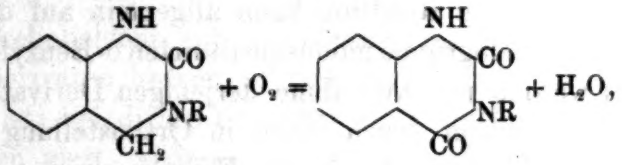


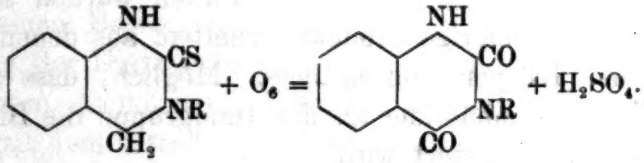
Diese eigenthümliche Erscheinung mag vielleicht darin ihren Grund haben, dass durch den Substituenten in Orthostellung zum 3-Stickstoff hier eine Atomanhäufung stattgefunden hat, wodurch eine Ablenkung der Valenzrichtungen, resp. eine

[1]) Ber. 26, 2693.

Spannung im Molekül entstanden ist, welche einer Sprengung des Ringes Vorschub leistet.

Wenn schon aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, dass die fraglichen Harnstoffe wirkliche Chinazolinderivate sind, so darf eine weitere Stütze für diese Ansicht darin erblickt werden, dass die vorliegenden Keto- wie Thiochinazoline bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Diketochinazoline übergehen, welche als Abkömmlinge des Benzoylenharnstoffs betrachtet werden müssen und mit diesem grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Oxydation verläuft also entsprechend folgenden Formelgleichungen:





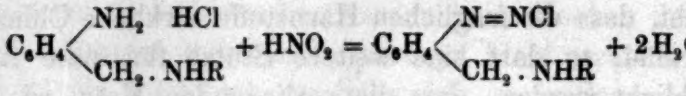
In der That erhielt ich auch sowohl aus dem Thio- wie Ketotetrahydrochinazolin den Benzoylenharnstoff selbst.

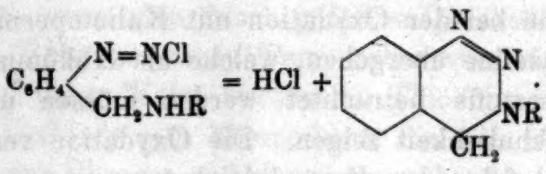
Die Keto- und Thiotetrahydrochinazoline verhalten sich mit Ausnahme der beiden aus dem o-Amidobenzylamin selbst hervorgehenden, einfachsten Verbindungen vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien. — Bei der Einwirkung von Jodmethyl resultiren die jodwasserstoffsauren Salze der methylirten Chinazoline. Durch den Eintritt der Methylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs nimmt das Molekül ausgesprochen basischen Charakter an. — Essigsäureanhydrid wirkt auf die Keto- und Thiotetrahydrochinazoline nicht ein.

Wie ich vor einiger Zeit bereits an anderer Stelle[1]) mittheilte, entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Chlorhydrate des o-Amidobenzyl-anilins und -p-toluidins das Phenyl-, resp. Tolyl-β-phendihydrotriazin, und zwar vollzieht sich dieser Process aller Wahrscheinlichkeit nach in der Weise, dass zunächst die entsprechenden Diazochloride gebildet werden

[1]) Ber. 25, 445.

und diese spontan unter Abspaltung von Salzsäure in die Phentriazine übergehen, entsprechend folgenden Gleichungen:



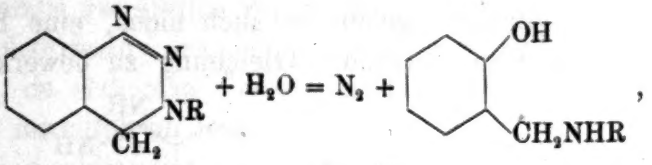


Die vorstehende Reaction kann allgemein auf die an der aliphatischen Amidogruppe monosubstituirten o-Benzylendiamine ausgedehnt werden mit Ausnahme derjenigen Derivate, in welchen die Substitution durch einen in Orthostellung besetzten Phenylrest erfolgt ist. In diesen Fällen wurden stets mehr oder weniger schmierige Produkte erhalten, aus denen sich kein einheitlicher Körper isoliren liess. Möglich, dass auch hier durch die Atomanhäufung an der Imidgruppe die Bildung des Triazinringes verhindert wird.

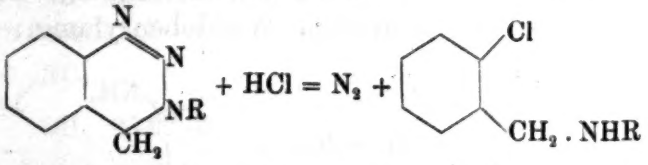
Die β-Phendihydrotriazine sind farblose bis gelb gefärbte Verbindungen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen; sie sind sämmtlich basischer Natur, die Derivate mit aliphatischem Rest mehr wie diejenigen mit aromatischem Substituenten. Die acylirten Derivate sind nur schwach basisch.

Mit Ausnahme der letztgenannten Derivate vereinigen sich die Phendihydrotriazine mit Mineralsäuren zu beständigen Salzen; wie diese, zeichnen sich ferner die Gold- und Platindoppelsalze, sowie die Pikrate durch besonderes Krystallisationsvermögen aus.

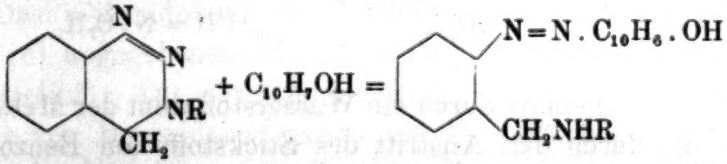
Trotz ihrer ringförmigen Structur sind die β-Phendihydrotriazine sehr unbeständiger Natur; sie zersetzen sich beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung und zeigen in ihren ganzen Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen. In der That ist ja auch der Diazoamidorest — N=N—NH — in diesen Körpern als Bestandtheil des Ringes enthalten. Die wässrigen Lösungen der Salze zersetzen sich bei gelindem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in derselben Weise wie die Diazoverbindungen:



es resultirt das betreffende o-Oxybenzylamin. Werden die β-Phentriazine mit conc. Halogenwasserstoffsäuren erhitzt, so entstehen halogenirte Benzylamine:



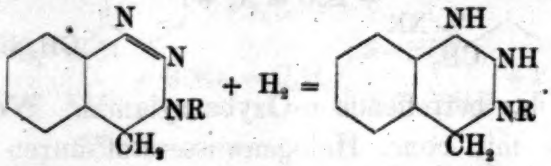
Die Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen tritt zumeist bei den Derivaten hervor, in welchen R durch einen Säurerest vertreten ist; bei diesen verlaufen die vorstehenden Reactionen vollkommen glatt, andererseits geben auch ihre Salze sowohl wie die freien Basen mit Aminen und Phenolen die für die Erkennung der Diazoverbindungen so charakteristischen, intensiv gefärbten Azokörper. Während bei den Salzen die Vereinigung mit dem betreffenden Amin oder Phenol unter Austritt von einem Molekül Säure zu Stande kommt, kann hier der Reactionsverlauf nur durch die Wanderung eines Wasserstoffatoms von dem betreffenden Amin oder Phenol zum Phentriazin erklärt werden. Der Vorgang gestaltet sich darnach z. B. beim β-Naphtol in folgender Weise:



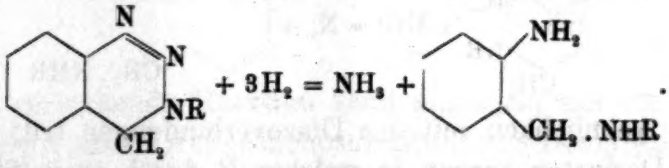
Die Reduction dieser Azofarbstoffe verläuft in normaler Weise, indem die Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gelöst wird, wodurch das Molekül in das Amidobenzylaminderivat und das betreffende amidirte Phenol oder Amin zerfällt.

Wie sich nach den bisher mitgetheilten Thatsachen voraussehen liess, verhält sich der Stickstoffkohlenstoffring des β-Phendihydrotriazins sehr unbeständig gegen oxydirende wie reducirende Agentien. Während durch gelinde Oxydationsmittel das Molekül im Allgemeinen unverändert bleibt, wird durch stärkere eine tiefer greifende Zerstörung bewirkt. Trotz

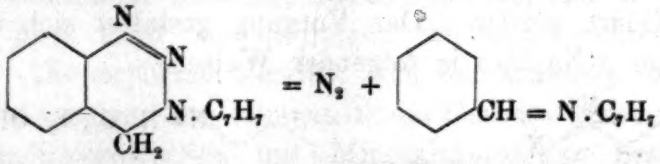
mannigfacher Versuche gelang es auch nicht, eine Hydrirung des Ringes im Sinne folgender Gleichung zu bewerkstelligen:



Die Reduction ging stets bis zur Sprengung des Ringes in Ammoniak und das betreffende Amidobenzylamin:



Ich erwähnte bereits, dass beim Erhitzen der β-Phendihydrotriazine bis zu ihrem Schmelzpunkt — bei den Derivaten mit aliphatischen Substituenten bedarf es einer etwas höheren Temperatur — Stickstoff entweicht. Das zurückbleibende Produkt habe ich speciell beim p-Tolyl-β-phendihydrotriazin untersucht und gefunden, dass neben einer geringen Menge eines krystallinischen Körpers, dessen Natur bisher unaufgeklärt geblieben, das ölige Hauptprodukt Benzylidentoluidin ist, welches sich in folgender Weise gebildet haben muss:



Es ist demgemäss durch ein Wasserstoffatom der Methylengruppe die durch den Austritt des Stickstoffs am Benzolkern frei werdende Valenz gesättigt worden.

Zu erwähnen bleibt noch zum Schluss, dass es nicht möglich war, die Stammsubstanz der β-Phendihydrotriazine durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamin zu erhalten. Aus der heftigen Stickstoffentwicklung, welche durch salpetrige Säure hervorgerufen wird, ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Säure zunächst die aliphatische Amidogruppe angreift, indem dieselbe durch Hydroxyl ersetzt wird und damit die Möglichkeit der Bildung des β-Phendihydrotriazins ausgeschlossen ist.

Ebenfalls resultatlos verlief der andere Versuch, das β-Phendihydrotriazin aus seinen acylirten Abkömmlingen zu gewinnen, da sich eine Verseifung nicht ohne Zerstörung des Moleküls durchführen liess.

Es sind schliesslich im experimentellen Theile noch einige Hydrazinderivate des o-Amidobenzylamins angeführt, welche aus den Nitrosaminen der o-Nitrobenzylaminderivate durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur gewonnen werden:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2\,.\,N(NO)R\end{cases} + 5H_2 = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2\,.\,\dot{N}\,.\,R\end{cases}\begin{matrix}\\NH_2\end{matrix}\,.$$

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung[1]) wurden bereits die Eigenschaften von einigen dieser o-Amidobenzylhydrazine angeführt und u. a. gezeigt, dass dieselben bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff in Harnstoffe, resp. Thioharnstoffe mit siebengliedrigen Ringcomplexen übergehen. Es ist den an genannter Stelle verzeichneten Angaben hier nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Experimentelles.

I.

o-Amidobenzylamin.

Condensation mit Benzaldehyd.

Das o-Amidobenzylamin wurde nach dem zuerst von S. Gabriel angegebenen, von C. Wolff[2]) verbesserten Verfahren dargestellt.[3]) Aus der ätherischen Lösung der Base fiel beim Zusatz von Benzaldehyd gleich ein Produkt in schneeweissen glänzenden Nädelchen aus; dieselben lösten sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Benzol, aus welchen man sie in Form silberglänzender, flimmernder Blättchen wiedergewann. Schmelzp. 167°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trat Geruch nach Benzoësäure auf, welch' letztere auch beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschieden wurde;

[1]) Ber. 27, 2897. [2]) Das. 25, 3031.

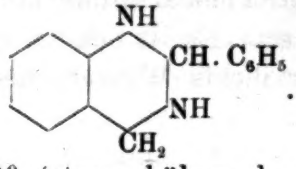
[3]) Die für die vorliegenden Untersuchungen erforderlichen, grösseren Mengen o-Nitrobenzylchlorid wurden mir in liebenswürdigster Weise von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich zur Verfügung gestellt.

dieses Verhalten liess sich nur dadurch erklären, dass der angewandte Benzaldehyd stark benzoësäurehaltig gewesen und in dem neuen Produkt ein Benzoat vorliege. In der That ergab die Analyse Zahlen, die einem Monobenzoat des o-Amidobenzylamins entsprechen.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . C_7H_6O_2$:	Gefunden:
N	11,48	11,37 %.

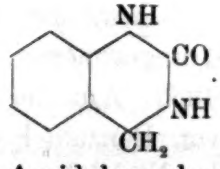
Die alkoholische Lösung der Base wurde nun mit einem geringen Ueberschuss an reinem Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Condensationsprodukt in gelben Oeltröpfchen aus, die in der Kälte bald erstarrten. Das Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von niedrig siedendem Ligroïn, aus welchem es sich beim Erkalten in silberglänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen wieder ausscheidet. Der Körper erwies sich identisch mit dem von C. Wolff a. a. O. erhaltenen

2-Phenyltetrahydrochinazolin,



Dasselbe schmilzt bei 101°—102° (etwas höher als von C. Wolff angegeben), spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Base und Aldehyd und wird durch metallisches Natrium in alkolischer Lösung nicht weiter angegriffen.

Ketotetrahydrochinazolin,



In eine ätherische Lösung von o-Amidobenzylamin lässt man tropfenweise Phosgen (in 20procent. Toluollösung) einfliessen; es scheidet sich dabei ein voluminöser, weisser Niederschlag aus; man fährt mit dem Zusatz der Phosgenlösung unter fortwährendem Umschütteln fort, bis man sieht, dass ein Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorruft. Der Niederschlag besteht aus dem Einwirkungsprodukt von Phosgen auf o-Amidobenzylamin und dem salzsauren Salz des letzteren, welches durch die bei der Reaction auftretende Salzsäure entstanden ist. Um diese Körper zu trennen, wurde das Reac-

tionsprodukt mit wenig Wasser behandelt, wobei das o-Amidobenzylaminchlorhydrat gelöst wird, während die neue Verbindung ungelöst bleibt; beim Verdunsten des Aethers bleiben noch geringe Mengen dieses letzteren zurück. Das Reactionsprodukt kennzeichnet sich als eine schwache Base, es wird von concentrirten Mineralsäuren gelöst, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus; es löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol, Essigäther, Toluol, Xylol und ist fast unlöslich in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung als eine Art Gallerte aus, die, abfiltrirt und getrocknet, zu einer amorphen, schwach grau gefärbten Masse zusammenschrumpft. Aus grossen Mengen Aether erhielt ich beim Verdunsten eine geringe Quantität weisser, mikrokrystallinischer Nädelchen, aus den übrigen Lösungsmitteln stets nur eine weisse, amorphe Masse. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 180°. Die völlige Reinigung des Produktes bereitete aus den angeführten Gründen Schwierigkeiten, und ist es auch wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Stickstoffbestimmung eine etwas zu geringe Zahl für Stickstoff ergab.

0,128 Grm. Substanz lieferten 20,5 Ccm. N bei 743 Mm. Druck u. 15°.

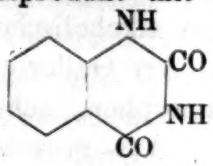
	Berechnet für $C_8H_8N_2O$:	Gefunden:
N	18,92	18,38 %

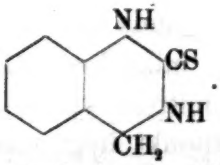
Aus der salzsauren alkoholischen Lösung des Ketotetrahydrochinazolins fällt auf Zusatz von Aether das Chlorhydrat amorph weiss, auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz mikrokrystallinisch gelb aus; aus Mangel an Material unterblieb die analytische Untersuchung.

Bei der Reduction mit metallischem Natrium bleibt das Ketotetrahydrochinazolin unverändert.

Oxydation des Ketotetrahydrochinazolins.

$^1/_2$ Grm. der neuen Verbindung wurde in 100 Ccm. Wasser suspendirt, auf etwa 60° erwärmt und nun Kaliumpermanganat in wässriger Lösung vorsichtig eingetragen, bis die rothe Färbung des Oxydationsmittels auch beim Erhitzen bis zum Sieden nicht mehr verschwindet. Die Oxydation geht bereits bei der zunächst innegehaltenen Temperatur von 60° leicht und schnell vor sich; im Ganzen war ungefähr 1 Grm. Permanganat er-

forderlich. Es wurde jetzt heiss vom Braunstein abfiltrirt, die wässrige Lösung bis auf etwa 25 Ccm. eingedampft und Kohlensäure eingeleitet; dabei fielen glänzende Krystallnädelchen aus, die zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Durch sein Verhalten gegen Alkali, blaue Fluorescenz der alkalischen Lösungen, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse sowie Schmelzpunkt — über 315° — konnte das so erhaltene Oxydationsprodukt mit dem eingangs erwähnten Benzoylenharnstoff  identificirt werden.

Thiotetrahydrochinazolin,  .

Zur Darstellung dieses Chinazolinderivates erhitzt man o-Amidobenzylamin in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ist zunächst eine so heftige, dass die Flüssigkeit zu sieden beginnt, ein Theil des Reactionsproduktes scheidet sich dabei sofort aus. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wird schliesslich abdestillirt und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt; das dabei gleich in krystallinischem Zustande ausfallende Reactionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisirt und so vollkommen rein in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 210°—212° schmelzen. — Der neue Körper verhält sich vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

1. 0,1557 Grm. Substanz gaben 23,4 Ccm. N bei 740 Mm. B u. 18°.
2. 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,300 Grm. $BaSO_4$.

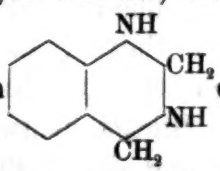
	Berechnet für $C_8H_8N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
N	17,07	17 %	—
S	19,51	—	19,85 %.

Nach der Analyse sowohl, wie nach dem im Folgenden wiedergegebenen Resultat der Oxydation und Reduction kann kein Zweifel über die Richtigkeit der angeführten Constitution obwalten.

Oxydation des Thiotetrahydrochinazolins.

Die Oxydation wurde in derselben Weise wie bei der Ketoverbindung mit Kaliumpermanganat ausgeführt; dieselbe geht viel schwieriger wie dort von Statten, und bedarf es zur Vollendung derselben längeren Kochens der Flüssigkeit. Das Oxydationsprodukt war auch in diesem Falle identisch mit Benzoylenharnstoff.

Reduction des Thiotetrahydrochinazolins.

2 Grm. Thiochinazolin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und allmählich 8 Grm. metallisches Natrium in kleinen Stücken eingetragen. — Auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit, nachdem das Natriumalkoholat gelöst, klar; dieselbe wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und aus diesem — nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat — mittelst alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der reducirten Verbindung in krystallinischer Form gewonnen. Zur Darstellung der Base löst man das Salz in wenig Wasser, giebt festes Aetzkali hinzu und nimmt die ölig abgeschiedene Base mit Aether auf; beim Verdunsten desselben bleibt ein fast farbloses Oel zurück, das bald erstarrt. Es löst sich in Wasser und krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 81° schmelzen; ferner kann der neue Körper aus Benzol-Ligroïn, in welch' letzterem er sich am schwersten löst, umkrystallisirt werden. Da ich von der Base nur wenig zur Hand hatte, so wurde das Chlorhydrat analysirt; das Produkt ist schwefelfrei und gab bei der Analyse Zahlen, die vollständig dem erwarteten Tetrahydrochinazolin  entsprechen.

Das Tetrahydrochinazolinchlorhydrat, $C_8H_{10}N_2 . HCl$, löst sich leicht und vollkommen klar in Wasser, wodurch es sich von seinen substituirten Derivaten unterscheidet, deren Salze meist mit Wasser dissociiren. Aus absolutem Alkohol, von welchem es ziemlich schwer aufgenommen wird, krystallisirt es in glasglänzenden, wasserhellen, flachen Nadeln, die bei 192° schmelzen.

1. 0,151 Grm. Salz gaben 0,311 Grm. CO_2 und 0,091 Grm. H_2O.
2. 0,2185 Grm. Salz gaben 0,184 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2 . HCl$:	Gefunden: 1.	2.
C	56,30	56,17 %	—
H	5,86	5,93 „	—
HCl	21,41	—	21,42 %.

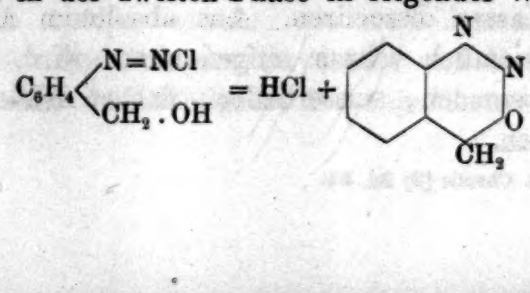
Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in glänzenden, orangegelben Nadeln aus; es löst sich in Wasser leichter, als in Alkohol.

0,146 Grm. Substanz gaben 0,0415 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_8H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,65	28,42 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamin.

Eingangs wurde bereits erwähnt, dass es nicht gelang, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamin die Stammsubstanz der im Folgenden beschriebenen β-Phendihydrotriazine zu gewinnen. Ich stellte den Versuch sowohl mit dem Mono- wie mit dem Dichlorhydrat der Base an. Die wässrige, auf 0° abgekühlte Lösung des Monochlorhydrats bleibt auf Zusatz von Natriumnitrit unverändert (mit Alkali erhält man die Base wieder zurück) während das Dichlorhydrat unter lebhafter Stickstoffentwicklung reagirt. Durch Sodalösung wird aus der Reactionsflüssigkeit ein amorphes, gelbes Produkt gefällt, das sich schwer in Aether und Benzol, am leichtesten in Chloroform löst, aber mit Hülfe dieser Lösungsmittel nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Man erhielt stets ein amorphes Pulver, das sich zwischen 140°—150° unter Aufschäumen zersetzt. Nach der bei der Reaction eintretenden heftigen Stickstoffentwicklung erscheint es ausgeschlossen, dass die Bildung des β-Phendihydrotriazins stattgefunden, es wird vielmehr zunächst in normaler Weise die aliphatische Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt werden; möglich, dass der Process in der zweiten Phase in folgender Weise verläuft:



II.

o-Amidobenzylmethylamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.CH_3\end{cases}$.

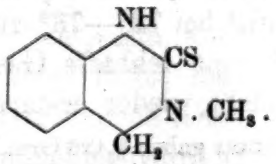
Zur Gewinnung dieser Base wurde das nach der Methode von S. Gabriel dargestellte o-Nitrobenzylmethylaminchlorhydrat mit Zinn und Salzsäure reducirt und im übrigen dabei so verfahren, wie dies Gabriel bei der Reduction des o-Nitrobenzylamins angegeben. Nach dem Verdampfen des wässrigen Filtrates vom Schwefelzinn bleibt das salzsaure Salz der neuen Base als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Durch Waschen mit absolutem Alkohol wird das Salz fast vollkommen weiss; mit Alkali erhält man aus demselben die Base als fast farbloses Oel von bitterem, alkalischem Geschmack, das sich leicht in Wasser löst und demselben alkalische Reaction ertheilt. Beim Stehen an der Luft zieht die Base Kohlensäure an. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, etwas leichter in 96procentigem und krystallisirt aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 217° schmelzen. Der Analyse zufolge ist das Salz o-Amidobenzylmethylamindichlorhydrat.

0,270 Grm. Substanz gaben 0,3685 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2.(HCl)_2$:	Gefunden:
HCl	34,93	34,69 %.

Beim Erhitzen der Base mit Benzaldehyd bildete sich ein gelbes bis gelbbraunes Oel, das nicht fest wurde. Mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Base und Aldehyd zerlegt.

3-Methylthiotetrahydrochinazolin,



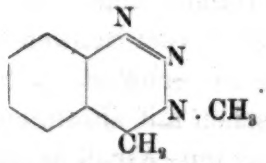
o-Amidobenzylmethylamin wird mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff einige Stunden lang unter Rückfluss erhitzt; der Beginn der Reaction giebt sich bereits beim Lösen der Base in Schwefelkohlenstoff durch Aufsieden der Flüssigkeit zu erkennen. Das Reactionsprodukt krystallisirt aus

Alkohol in schönen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Wasser. Gegen Säuren wie gegen Alkalien verhält sich der Körper indifferent.

0,224 Grm. Substanz gaben 0,291 Grm. $BaSO_4$ = 0,03997 Grm. S.
0,119 Grm. Substanz lieferten 17,3 Ccm. N bei 735 Mm. B u. 13°.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2S$:	Gefunden:
S	17,97	17,83 %
N	15,73	15,82 „ .

Methyl-β-Phendihydrotriazin,



Das salzsaure o-Amidobenzylmethylamin wurde in etwa der dreissigfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und die berechnete Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, langsam eingegossen, wobei die Flüssigkeit sich schwach gelb färbte. Die beim Neutralisiren mit Soda sich trübende Lösung wurde darauf mehrmals mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrte. Der neue Körper wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen, weniger leicht von Wasser und niedrig siedendem Ligroïn. Aus letzterem krystallisirt er in grossen, derben, schwach gelben Blättern, welche die ganze Flüssigkeit durchziehen und deutliche Spaltbarkeit nach zwei Richtungen hin zeigen Aus Essigäther erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels prächtige, grosse, glänzende Krystalle mit sehr schön ausgebildeten Flächen.

Der Körper schmilzt bei 72°—73° zu einem farblosen Oel, über 120° erhitzt tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es bleibt ein gelbes, nicht wieder erstarrendes Oel zurück.

1. 0,1778 Grm. Substanz gaben 0,426 Grm. CO_2 u. 0,0997 Grm. H_2O.
2. 0,139 Grm. Substanz gaben 35,4 Ccm. N bei 738 Mm. B u. 20°.

	Berechnet auf $C_8H_9N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,31	65,34 %	—
H	6,12	6,22 „	—
N	28,57	—	28,28 %.

Das Chlorhydrat fällt aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure gleich in krystallinischer Form aus. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in grossen, durchsichtigen, derben Prismen von schwach gelber Farbe, die bei 146°—147° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,156 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_9N_3 . HCl$:	Gefunden:
Cl	19,34	19,20 %.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9N_3 . HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates in gelben, prächtig glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus, die bei 163° verpuffen. Das Doppelsalz ist schwer löslich in Alkohol, fas unlöslich in Wasser.

0,1305 Grm. Substanz gaben 0,036 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_8H_9N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,70	27,58 %.

Das Pikrat wurde gewonnen, indem man zur mässig warmen alkoholischen Lösung der Base kalt gesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung setzte. Beim Erkalten fiel das Pikrat in schönen, citronengelben Nadeln aus; dielben färben sich bei 170° braun und verpuffen bei 172°.

III.

o-Amidobenzyläthylamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2 . NH . C_2H_5\end{cases}$

Bearbeitet von S. Dormeir[1]).

Das o-Nitrobenzyläthylamin, welches zuerst von C. Wolff (a. a. O.) erhalten wurde, liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die entsprechende Amidobase in guter Ausbeute. 20 Grm. Nitrobenzylaminchlorhydrat wurden in kleinen Portionen in die schwach erwärmte Mischung von 50 Grm. Zinn und 100 Ccm. concentrirte Salzsäure eingetragen, wobei die Flüssigkeit jedesmal in heftiges Sieden geriet. Die vom Zinn mit

[1]) Aus der Inaug.-Dissert. des Verf., Erlangen 1893.

Schwefelwasserstoff befreite Lösung hinterliess beim Abdampfen das salzsaure Salz der Amidoverbindung als gelbe Krystallmasse. Die Base ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das auch bei niedriger Temperatur nicht fest wird; die Eigenschaften stimmen fast vollständig mit denen des Methylderivates überein. Zur Analyse wurde das eben erwähnte o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 . (HCl)_2$, verwandt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, grossen, sechsseitigen Säulen. Schmelzp. 210°. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1. 0,128 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. CO_2 u. 0,0865 Grm. H_2O.
2. 0,208 Grm. Substanz gaben 0,2675 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2 . (HCl)_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,43	48,51 %	—
H	7,17	7,51 „	—
HCl	32,73	—	32,70 %.

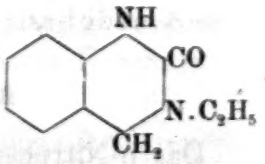
Das Oxalat des o-Amidobenzyläthylamins krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen Blättchen, die bei 184° schmelzen.

0,192 Grm. Substanz lieferten 20,5 Ccm. N bei 732 Mm. B u. 19°.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2(C_2H_2O_4)$:	Gefunden:
N	11,66	11,81 %.

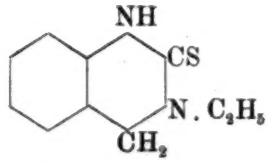
Die Base giebt sowohl mit Benzaldehyd wie mit Salicylaldehyd zähflüssige, harzige Condensationsprodukte, aus denen sich kein reines Produkt isoliren liess.

3-Aethylketotetrahydrochinazolin,



Zur Darstellung der vorstehenden Verbindung wurde zur ätherischen Lösung des o-Amidobenzyläthylamins Phosgen (in 20procent. Toluollösung) in geringem Ueberschuss gegeben. Es scheidet sich dabei sofort das salzsaure Salz der Base ab, welches durch Behandeln mit Wasser entfernt wird, während das gesuchte Reactionsprodukt im Aether gelöst bleibt und nach dem Abdestilliren des letzteren als eine mit gelbem Oel durchtränkte Krystallmasse zurückbleibt. Das Produkt kry-

stallisirt aus einer concentrirten Lösung in Benzol bei vorsichtigem Zusatz von niedrig siedendem Ligroïn in weissen Nadeln, die bei 142° schmelzen. Leider war die Ausbeute so gering, dass die vorhandene Menge nicht zu einer analytischen Untersuchung hinreichte. Nachdem jedoch der gleiche Körper bei der Oxydation des unten erwähnten Aethylthiotetrahydrochinazolins (allerdings ebenfalls in sehr geringer Menge) erhalten wurde, kann nicht wohl ein Zweifel darüber obwalten, dass das in der Ueberschrift bezeichnete, ringförmige Harnstoffderivat vorliegt, zumal nach den bei den übrigen Derivaten gemachten Erfahrungen.

3-Aethylthiotetrahydrochinazolin, 

Schwefelkohlenstoff wirkt auf das o-Amidobenzyläthylamin ebenso heftig ein wie auf o-Amidobenzylamin; die Darstellung des vorstehenden, äthylirten Derivates unterscheidet sich auch im übrigen nicht von der des Thiotetrahydrochinazolins. Das Reactionsprodukt besteht aus glänzenden, weissen Blättchen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 185° zeigten; sie werden von Benzol und Chloroform ziemlich leicht gelöst, schwer von heissem Alkohol und sind fast unlöslich in Aether und Wasser. Die neue Verbindung hat weder basische noch saure Eigenschaften.

1. 0,1845 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. CO_2 u. 0,110 Grm. H_2O.
2. 0,070 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. N bei 738 Mm. B u. 20°.
3. 0,105 Grm. Substanz gaben 0,1295 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	62,50	62,67 %	—	—
H	6,25	6,62 „	—	—
N	14,58	—	14,59 %	—
S	16,66	—	—	16,84 %.

Oxydation des Aethylthiotetrahydrochinazolins.

a) Mit Quecksilberoxyd.

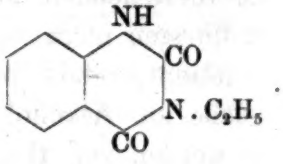
Der Thioharnstoff wurde mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Alkohol und einem Ueberschuss an frisch gefälltem

Quecksilberoxyd 3 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Das Quecksilberoxyd hatte sich dabei in schwarzes Sulfid verwandelt, welches heiss abfiltrirt wurde. Nachdem das Filtrat im Exsiccator über Schwefelsäure zum grösseren Theile verdunstet, hatten sich büschelförmig gruppirte Kryställchen abgeschieden. Durch Umkrystallisiren eus Benzol-Ligroïn gereinigt, erwies sich das Oxydationsprodukt durch seinen Schmelzpunkt wie durch seine Löslichkeitsverhältnisse identisch mit der aus o-Amidobenzyläthylamin und Phosgen erhaltenen Verbindung. Auf eine Analyse musste verzichtet werden, da das vorhandene Material zu einer solchen nicht ausreichte.

b) Mit Kaliumpermanganat.

Behandelt man das oben beschriebene Thiochinazolin mit Kaliumpermanganat unter Beobachtung der für die Oxydation des Ketotetrahydrochinazolins gegebenen Vorschrift, so wird sowohl der Schwefel wie die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt; man gelangt zum

Aethyldiketotetrahydrochinazolin,



Dasselbe krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden, weissen Nadeln, die bei 188° schmelzen; von heissem absolutem Alkohol werden sie leicht aufgenommen, ebenso von wässrigem Alkali, und zwar zeigt diese Lösung schön blaue Fluorescenz.

1. 0,1635 Grm. Substanz gaben 0,3775 Grm. CO_2 u. 0,079 Grm. H_2O.
2. 0,095 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. N bei 733 Mm. B u. 15°.

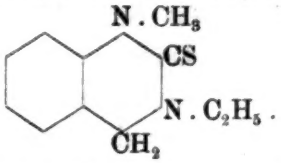
	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,15	62,96 %	—
H	5,26	5,36 „	—
N	14,73	—	14,78 %.

Die Verbindung ist jedenfalls identisch mit dem Söderbaum'schen Phenäthyldiketomiazin.[1]) Wenn auch der Schmelz-

[1]) Ber. **23**, 2186.

punkt etwas niedriger gefunden wurde, so haben die beiden Verbindungen in Bezug auf Aussehen, Löslichkeit und Verhalten gegen Alkali so grosse Aehnlichkeit, dass ihre Identität kaum bezweifelt werden kann.

1-Methyl-3-äthylthiotetrahydrochinazolin,

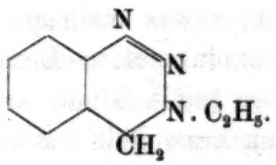


Aethylthiotetrahydrochinazolin wurde mit der 20 fachen Gewichtsmenge Methylalkohol und etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich gelb gefärbt, auch beim Erkalten erfolgte keine Ausscheidung. Auf vorsichtigen Zusatz von absolutem Aether fielen jedoch schöne, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, das jodwasserstoffsaure Salz des methylirten Chinazolins. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in rosettenförmig gruppirten Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser; an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit röthlich.

Die zugehörige Base bildet ein hellgelbes Oel von eigenthümlichem, schwachem Geruch; es ruft Brennen auf der Haut hervor. Das Oel wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, etwas schwerer von niedrig siedendem Ligroïn. Aus der Lösung in Essigäther schieden sich nach längerem Stehen in der Kälte wenige, mit Oel durchtränkte Blättchen ab; dieselben wurden in wenig Alkohol gelöst und beim Verdunsten desselben in rautenförmigen Täfelchen wiedergewonnen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 65° schmolzen. Zur Analyse wurde das oben erwähnte Jodhydrat verwandt.

1. 0,180 Grm. Substanz gaben 0,0795 Grm. H_2O u. 0,269 Grm. CO_2.
2. 0,121 Grm. Substanz gaben 9 Ccm. N. bei 743 Mm. B u. 14°.
3. 0,2825 Grm. Substanz gaben 0,1995 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2S$. HJ:	Gefunden:
C	39,52	39,86 %
H	4,49	4,78 „
N	8,38	8,55 „
J	38,02	38,09 „

Aethyl-β-Phendihydrotriazin, 

Bei der Darstellung dieses Triazins wurde dasselbe Verfahren wie beim Methylderivat in Anwendung gebracht. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das die gleich grosse Löslichkeit zeigte wie die Methylverbindung, aber nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Da die Salze der neuen Base sehr gut krystallisiren, so wurde die analytische Untersuchung auf diese letzteren beschränkt. Das

Chlorhydrat, $C_9H_{11}N_3 . HCl$

wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure in gelblich weissen Krystallen gefällt. Aus Alkohol erhält man dieselben auf vorsichtigen Zusatz von Aether in Nadeln, die bei 141° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1. 0,099 Grm. Substanz gaben 18,5 Ccm. N bei 740 Mm. B u. 15°.
2. 0,183 Grm. Substanz gaben 0,133 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . HCl$:	Gefunden: 1.	2.
N	21,26	21,28 %	—
HCl	18,48	—	18,48 %.

Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes erhält man das

Platindoppelsalz: $(C_9H_{11}N_3 . HCl)_2PtCl_4$

in orangegelben Nädelchen, die gegen 70° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

0,135 Grm. Salz enthielten 0,037 Grm. Platin.

	Berechnet für $(C_9H_{11}N_3 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,91	27,46 %.

Bromhydrat: $C_9H_{11}N_3 . HBr$.

Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure und fügt Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu, so scheidet sich das Salz in weissen Nadeln aus, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°.

0,104 Grm. Substanz gaben 0,081 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . HBr$:	Gefunden:
Br	33,05	33,13 %.

Sulfat, $C_9H_{11}N_3 . H_2SO_4$.

Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Blättchen von gelblicher Farbe; es schmilzt bei 150° und ist ungemein leicht löslich in Wasser, ebenfalls leicht in Alkohol.

0,159 Grm. Substanz gaben 0,144 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	37,84	38,08 %.

Pikrat, $C_9H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln von hellgelber Farbe, die bei 150° unter Aufschäumen schmelzen. Das Salz ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sowie in Alkohol.

0,125 Grm. Substanz lieferten 23,8 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N	21,53	21,56 %.

Es sei noch erwähnt, dass bei der Reduction des o-Nitrobenzyläthylnitrosamins (gelbbraunes Oel) nicht das erwartete o-Amidobenzyläthylhydrazin sondern das o-Amidobenzyläthylamin erhalten wurde, die Nitrosogruppe also abgespalten worden war. Das entstandene gelbe Oel konnte durch das Oxalat mit dem o-Amidobenzyläthylamin identificirt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Synthetische Versuche in der Pyridazolreihe;

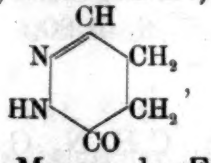
von

R. von Rothenburg.

(Eingegangen am 12. August 1894.)

Während den Pyrazolonen, den Produkten der Wechselwirkung zwischen Hydrazinen und β-Ketonestern, schon ein sehr genaues Studium zu Theil geworden ist, ist dies mit den Derivaten des um eine Methylengruppe reicheren

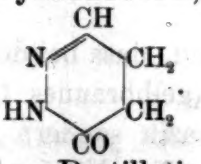
Pyridazolons[1]),



bisher nicht im gleichen Maasse der Fall, weshalb es interessant erschien, hier ebenfalls die Muttersubstanz und einige der einfachsten Derivate kennen zu lernen. Auch hierüber habe ich bereits kurz in den Berliner Berichten Mittheilung gemacht[2]) und übergebe die genauere Beschreibung hiermit der Oeffentlichkeit.

I. Ueber das Pyridazolon.

Pyridazolon,



Entsteht durch trockne Destillation des Erdalkali-, resp. Silbersalzes der Pyridazolon-(4)-Carbonsäure. Man verfährt hier ähnlich wie bei Darstellung des Pyrazolons und zwar am besten wie folgt.

Sehr fein pulverisirter pyridazolon-(4)-carbonsaurer Kalk wurde mit dem 3—4 fachen Gewicht Natronkalk sehr genau verrieben und im Verbrennungsofen im Kohlensäurestrom langsam destillirt. Auf geringen Mengen Wasser schwimmt ein Oel von intensivem Geruch, der an den des Pyrazolons und Pyridins zugleich erinnert, jedoch bei weitem nicht so an-

[1]) Nach der von Th. Curtius benutzten Benennungsweise sollte diese Verbindung als *Pyridazinon* bezeichnet werden (vergl. dies. Journ. [2] **50**, 524). E. v. M.

[2]) Ber. **26**, 417, 2061.

haftend ist. Die in Aether aufgenommene Base wird nach dem Trocknen über Chlorcalcium fractionirt und siedet bei 169,5°—171° ohne jede Zersetzung.

Das Pyridazolon ist nicht entfernt so reactionsfähig wie das Pyrazolon, es giebt keine Azoverbindung und mit salpetriger Säure nur ein Derivat von ephemerer Existenz. Mit Benzaldehyd entstand eine weisse Fällung, ohne dass es gelang, ein fassbares Derivat zu isoliren. Beim Erwärmen spalten schon sehr verdünnte Säuren und mässig concentrirte Alkalien leicht Hydrazin ab, sodass die Muttersubstanz hierin noch viel empfindlicher als alle ihre Derivate ist.

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	48	49,0	48,7 %
H_6	6	6,1	6,5 „
N_2	28	28,6	28,7 „
O	16	16,3	16,1 „
	98	100,0	100,0 %.

Dampfdichtebestimmung in Victor Meyer's Apparat mit Nitrobenzol als Heizflüssigkeit:

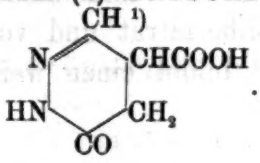
Berechnet für $(C_4H_6N_2O)'$:
δ (Luft) 3,388, δ (Wasserstoff) 48,93.
Berechnet für $(C_4H_6N_2O)''$:
δ (Luft) 6,776, δ (Wasserstoff) 97,86.
Gefunden: δ (Luft) 3,412, δ (Wasserstoff) 49,27.

Pyridazolon-Silber.

$C_4H_5N_2OAg$. Entsteht durch Fällen einer alkoholischen Pyridazolonlösung mit Silbernitrat und wenig Ammoniak, und bildet ein im hohen Maasse lichtempfindliches, feinkörniges Pulver

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	52,7	51,9 %.

Pyridazolon-(4)-Carbonsäure,



[1]) Der sog. Formylbernsteinsäureester hat nach neuesten Forschungen die Constitution:

$$C_2H_5O_2C-\overset{\overset{CH(OH)}{\|}}{C}-CH_2-CO_2C_2H_5,$$

und sind daher, die von mir als (3)-Derivate aufgefassten Pyridazolone, alle am (4)-C-Atom substituirt (vergl. Ber. **26**, 2061; **27**, 3186).

Die Darstellung dieser Säure aus dem Ester durch Verseifen mit Säuren gelingt nicht, da sehr leicht Hydrazinsalz abgespalten wird, das als Sulfat (254°) und Benzalazin (93°) identificirt wurde; nebenbei erfährt die entstandene Formylbernsteinsäure tiefgreifende Zersetzung. Etwas günstiger verläuft die Verseifung mit verdünnten, wässrigen Alkalien, am besten mit Barytwasser oder alkoholischem Alkali durch längeres Stehen in der Kälte, wobei Hydrazinabspaltung nur in geringem Maasse eintritt.

Die Säure zeigt eine sehr grosse Aehnlichkeit mit der Carbonsäure des Pyrazolons und scheidet sich wie jene in undeutlich krystallinischen Massen aus Wasser aus, die oberhalb 250° schmelzen und in den üblichen Solventien mässig löslich sind.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	42,3	42,1 %
H_6	6	4,2	4,6 „
N_2	28	19,7	20,2 „
O_3	48	33,8	33,1 „
	142	100,0	100,0 %.

Obgleich die Pyridazolone gegen Säuren und Alkalien so ungleich geringere Beständigkeit als die Pyrazolone zeigen, so übertreffen sie jene erheblich an Beständigkeit beim Erhitzen, so dass der pyridazoloncarbonsaure Kalk bessere Ausbeuten an Pyridazolon bei der Destillation liefert, ein Umstand, der nebenbei auch dadurch weitere Erklärung findet, dass die Pyridazoloncarbonsäure nicht wie die des Pyrazolons basische Salze bildet, die von einer tautomeren Oxyform deriviren.

Salze der Pyridazolon-(4)-Carbonsäure.

Pyridazolon-(4)-carbonsaures Silber,

$$C_4H_5N_2O.COOAg,$$

entsteht beim Fällen der ammoniakalischen Lösung der (4)-Carbonsäure mit Silbernitrat und vorsichtigem Neutralisiren mit Essigsäure und bildet einen weissen, lichtempfindlichen, käsigen Niederschlag.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	73,4	42,8 %.

Pyridazolon-(4)-carbonsaures Calcium,

$$[C_4H_5N_2O.COO]_2Ca + H_2O.$$

Entsteht am besten durch Verseifen der Ester mit Kalkwasser durch längeres Digeriren bei möglichst niedriger Tem-

peratur (30°—40°). Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Salz scheidet sich in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser aus, das bei 110° entweicht.

		Berechnet:	Gefunden:
H_2O		5,3	5,1 %.
		Wasserfreies Salz:	
		Berechnet:	Gefunden:
Ca	40	12,4	12,9 %.

Pyridazolon-(4)-carbonsaures Baryum,
$[C_4H_5N_2O.COO]_2Ba + 2^1/_2H_2O$.

Wird wie das Kalksalz durch Verseifen mittelst Barytwasser erhalten und bildet wie jenes Krystallprismen, die sich vor den vorigen durch erheblich geringere Löslichkeit auszeichnen.

		Berechnet:	Gefunden:
Ba	137	29,5	29,7 %
H_2O	45	9,7	9,9 „.

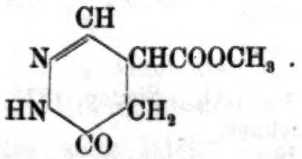
Pyridazolon-(4)-carbonsaures Blei,
$[C_4H_5N_2O.COO]_2Pb$,
wird ganz analog dem Silbersalz erhalten, ist ein ganz unlösliches, weisses, körniges, lichtbeständiges Pulver.

		Berechnet:	Gefunden:
Pb	207	42,3	42,8 %.

Pyridazolon-(4)-carbonsaures Kupfer,
$[C_4H_5N_2O.COO]_2Cu + 1^1/_2H_2O$,
wird wie das vorige und das Silbersalz bereitet und ist viel leichter löslich als jene. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen, stahlblauen Prismen, sehr ähnlich dem Pyrazolonsalz.

		Berechnet:	Gefunden:
Cu	63	16,9	17,1 %
H_2O	27	7,3	7,5 „.

Pyridazolon-(4)-Carbonsäure-Methylester,

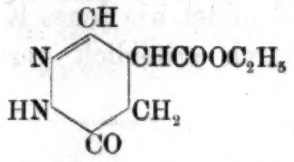


Entsteht durch Einwirkung äquivalenter Mengen Formmylbernsteinester (s. w. b. Aethylester) und Hydrazinhydrat zweckmässig in alkoholischer Lösung und ist etwas weniger leicht

löslich in allen Solventien als der Aethylester. Kleine Prismen aus verdünnten Alkohol, vom Schmelzp. 209°—210°. Reagirt wie der Aethylester nicht mit salpetriger Säure und Diazosalzen.

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	46,2	46,1 %
H_8	8	5,2	5,6 „
N_2	28	17,8	18,0 „
O_3	48	30,8	30,3 „
	156	100,0	100,0 %.

Pyridazolon-(4)-Carbonsäure-Aethylester,



Hydrazinhydrat und Formylbernsteinester[1]) zu gleichen Molekülen reagieren in alkoholischer Lösung unter gelinder Selbsterwärmung. Der Pyridazolon-(4)-Carbonsäureester ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln und nur im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. Er bildet aus 30procent. Alkohol kleine, körnige Krystalle vom Schmelzp. 172°.

---

[1]) T. Anderlini u. E. Borisi, Gazz. 22, 2, 439—442. Atti d. R. Acc. d. Lincei. 1892, [2] 253—255. Ber. 26, Ref. 91. Von dem Verfahren vorgenannter Forscher wich ich nur in sofern ab, als ich mit metallischem Natrium statt dem betreffenden Alkoholat condensirte. Beim Aethylester war die Ausbeute bis 80 % vom Gewichte des angewendeten Bernsteinesters, beim Methylester wenig geringer. Beide Ester zeigten eine hellblaue Fluorescenz wie gewisse Petroleumarten.

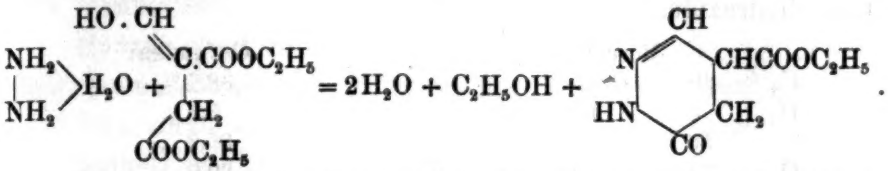
Methylester, $C_7H_{10}O_5$. Siedep. 126°, 24 Mm.

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	84	48,3	48,0 %
H_{10}	10	5,8	6,2 „
O_5	80	45,9	45,8 „
	174	100,0	100,0 %.

Aethylester, $C_9H_{14}O_5$. Siedep. 137°, 24 Mm.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	53,5	53,1 %
H_{14}	14	6,9	7,1 „
O_5	80	39,6	39,8 „
	202	100,0	100,0 %.

Er entsteht im Sinne folgenden Formelbildes:



Dieser Ester besitzt nicht die grosse Krystallisationsfähigkeit, wie das analoge Pyrazolonderivat, von dem er sich besonders auch dadurch scharf charakteristisch unterscheidet, dass ihn Säuren und Alkalien nicht zu verseifen vermögen, sondern gleich auch den Ring spalten, weshalb es nicht möglich ist, die Säure zurück in den Ester durch Alkohol und Säuren zu verwandeln, sondern nur durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz.

Der Ester reagirt nicht mit salpetriger Säure, resp. Diazosalzen. Er giebt beim Erhitzen mit Alkyljodiden leicht Alkylderivate, doch zeichnen sich diese durch geradezu beispiellose Leichtlöslichkeit in allen Solventien aus.

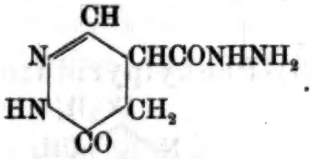
Mit Silbernitrat liefert der Ester eine weisse, sehr lichtempfindliche, mit Kupfersulfat eine blaugrüne Fällung.

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	84	49,4	49,4 %
H_{10}	10	5,9	6,3 „
N_2	28	16,7	16,7 „
O_3	48	28,2	27,6 „
	170	100,0	100,0 %.

Silberverbindung $C_7H_9N_2O_3Ag$.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	39,0	38,4 %.

Pyridazolon-(4)-Carbonylhydrazin,

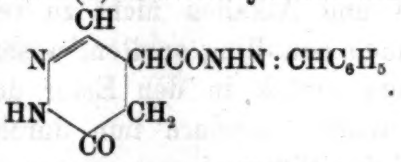


Entsteht aus den Estern, wenn man dieselben eine Stunde lang im Wasserbade mit überschüssigem Hydrazin behandelt. Es bildet wie der Ester sehr leicht lösliche Krystalle, die jenseits 250° schmelzen. Verdünnte Säuren spalten sehr leicht Hydrazin ab. Diese Substanz reagirt mit salpetriger Säure, indem ein Azoimid entsteht, das nicht näher untersucht wurde,

und zeigt auch sonst die charakteristischen Reactionen der Säurehydrazide.

		Berechnet:	Gefunden:
C_5	60	38,5	38,7 %
H_8	8	5,1	5,1 „
N_4	56	35,9	36,2 „
O_2	32	20,5	20,0 „
	156	100,0	100,0 %.

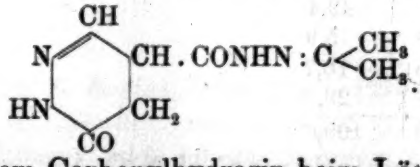
Pyridazolon-(4)-Carbonylbenzalhydrazin,



Entsteht beim Schütteln der wässrigen Lösung des vorigen mit Benzaldehyd, ist bedeutend schwerer löslich und scheidet sich aus Alkohol oder Wasser in Flocken aus, die bei 250° noch unverändert sind und weisse Farbe besitzen.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	23,0	23,6 %.

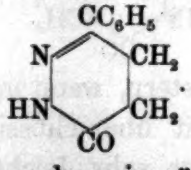
Pyridazolon-(4)-Carbonylisopropylenhydrazin,



Entsteht aus dem Carbonylhydrazin beim Lösen in Aceton, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen Nädelchen und Prismen, die oberhalb 250° schmelzen.

		Berechnet:	Gefunden:
N_4	56	28,6	28,9 %.

(3)-Phenylpyridazolon[1]),



Entsteht aus β-Benzoylpropionsäureester und Hydrazinhydrat beim Kochen in alkoholischer Lösung.

[1]) Dissertation, Kiel 1892.

Grosse schöne, flache Nadeln (aus absol. Alkohol), die bei 145° schmelzen.

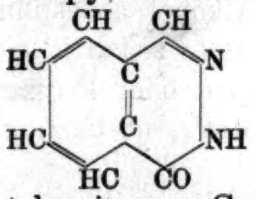
Benzaldehyd vereinigt sich nicht beim Schütteln, erzeugt aber beim andauernden Erhitzen auf 200° einen rothen, leicht löslichen, nicht krystallisirt zu erhaltenden Farbstoff.

Salpetrige Säure giebt eine hellgelbe, zersetzliche Nitrosoverbindung vom Schmelzp. 124°, die ein hellgelbes Silbersalz liefert.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	69,0	68,8 %
H_{10}	10	5,8	5,9 „
N_2	28	16,1	16,3 „
O	16	9,1	9,0 „
	174	100,0	100,0 %.

II. Ueber Benzopyridazolone.

Benzopyridazolon[1]),



Diese Substanz ist bereits von Gabriel, resp. Liebermann dargestellt worden. Ich habe dieselbe nochmals bereitet[2]), da mir die Isomerie der Alkylderivate von Interesse war und eine Vergleichung mit analogen Pyrazolonen wünschenswerth erschien, da sie von principieller Bedeutung für die Constitution der Körperklasse war.

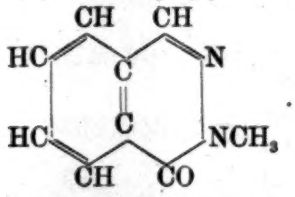
Aequivalente Mengen Hydrazinhydrat und Phtalaldehydsäure reagiren in alkoholischer Lösung beim gelinden Erwärmen, spontan in unverdünntem Zustande. Die Substanz, mässig löslich in den üblichen Solventien, schied sich leicht in langen Nadeln aus, die bisweilen dicht verfilzt waren. Schmelzpunkt 184°; siedet unzersetzt.

[1]) s. g. „Phtalazon" S. Gabriel u. A. Neumann, Ber. **26**, 521. C. Liebermann u. A. Bistrycki, Ber. **26**, 531.

[2]) Es hat mir durchaus ferngelegen, durch Wiederholung einiger Versuche die Resultate der Arbeiten Liebermann's u. Gabriel's zu bemängeln, sondern nur um einen vollkommeneren, directen Vergleich zu ermöglichen. Die Versuche waren übrigens schon vor Erscheinen der Abhandlungen obiger Forscher begonnen und nur noch nicht zur Publication fertig.

		Berechnet:	Gefunden:
C_8	96	65,8	65,6 %
H_8	6	4,1	4,2 „
N_2	28	19,2	19,5 „
O	16	10,9	10,7 „
	146	100,0	100,0 %.

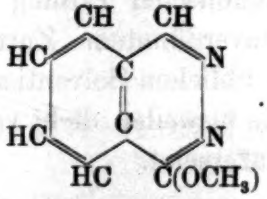
Benzo-(1)-Methylpyridazolon,



Entsteht, wenn das Pyridazolon mehrere Stunden lang mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100°—120° erhitzt wird. Nach vollendeter Reaction wird mit Kalilauge neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Das neue Derivat, in üblichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 114° und siedet, wie die Muttersubstanz, unzersetzt. Zeigt keine sauren Eigenschaften.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	67,5	67,3 %
H_8	8	5,0	5,3 „
N_2	28	17,5	17,6 „
O	16	10,0	9,8 „
	160	100,0	100,0 %.

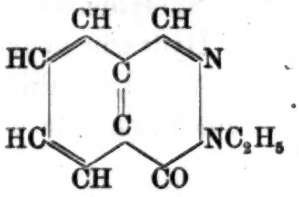
Benzo-(6)-Methoxylpyridazol,



Diese Substanz wurde ebenfalls auf Umwegen durch Phosphoroxychlorid, durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Benzo-(6)-Chlorpyridazol erhalten und bildete kleine Nädelchen, die bei 60°—61° schmolzen und einen eigenthümlichen Geruch hatten, basische Eigenschaften und reichliche Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln zeigten.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	67,5	67,6 %
H_8	8	5,0	5,2 „
N_2	28	17,5	17,4 „
O	16	10,0	9,8 „
	160	100,0	100,0 %.

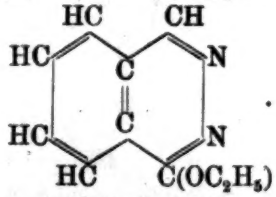
Benzo-(1)-Aethylpyridazolon,



Wird wie das entsprechende Methylderivat erhalten, wenn man Methyljodid und Holzgeist durch Aethyljodid und Sprit ersetzt. Scheidet sich wie jenes in kleinen, gelblichen Blättchen am besten aus verdünntem Alkohol aus, ist in den gewöhnlichen Solventien leichter löslich wie jenes und schmilzt bei 67°—68°; lässt sich unzersetzt destilliren.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	69,0	69,1 %
H_{10}	10	5,7	5,8 „
N_2	28	16,1	16,4 „
O	16	9,2	8,7 „
	174	100,0	100,0 %.

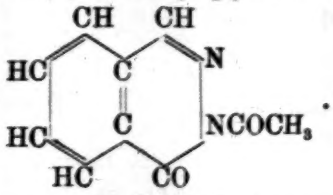
Benzo-(6)-Aethoxylpyridazol,



Wurde wie das analoge Methylderivat aus dem Benzo-(6)-Chlorpyridazol mit Natriumäthylat erhalten und bildet kleine Prismen oder schmale Blättchen, die bei 29°—31° schmolzen, leicht lange in öliger Form verharrten und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

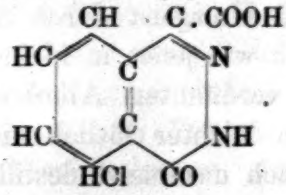
		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	16,1	15,7 %.

Benzo-(1)-Acetylpyridazolon,



Beim vorsichtigen, gelinden Erwärmen des Pyridazolons in Acetanhydrid entsteht das Acetylderivat, beim scharfen Sieden wird der Ring zerstört und Hydrazin abgespalten. Das Acetylderivat ist ziemlich löslich und krystallisirt in Nädelchen oder kleinen, dicken Prismen aus Essigester oder Benzol. Schmelzpunkt 135°.

Benzopyridazolon-(3)-Carbonsäure,



Entsteht aus Benzoylameisensäure-o-Carbonsäure und Hydrazinhydrat beim gelinden Erwärmen in alkoholischer Lösung und bildet undeutlich krystallinische Massen, die oberhalb 250° schmelzen. Beim Erhitzen spaltet die Säure Kohlensäure ab und geht in Benzopyridazolon über, das sich auf diesem Wege sehr bequem darstellen lässt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	56,8	56,2 %
H_6	6	3,1	3,4 „
N_2	28	14,7	14,8 „
O_3	48	25,4	25,6 „
	190	100,0	100,0 %

Benzopyridazolon-(3)Carbonsaures Silber, $C_8H_5N_2O.COOAg$.

Wenig lichtempfindlicher Niederschlag aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure mit Silbernitrat und Essigsäure.

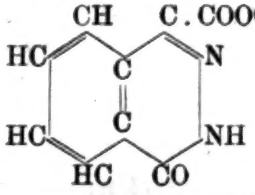
		Berechnet:	Gefunden:
Ag	108	36,4	36,1 %.

Benzopyridazolon-(3)-Carbonsaures Kupfer, $[C_8H_5N_2O.COO]_2Cu + H_2O$.

Mittelst Kupfersulfat aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure. Blassgrüner mikrokrystallinischer Niederschlag.

		Berechnet:	Gefunden:
Cu	63	13,7	13,5 %.

Benzopyridazolon-(3)-Carbonsäure-Methylester,



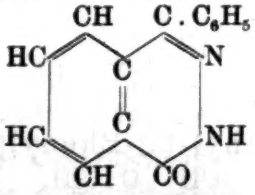
Entsteht aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist (am besten im Rohr mehrere Stunden bei 100° bis 120°).

Bildet kleine Nädelchen oder Blättchen und ist in üblichen Solventien mässig löslich.

Ganz analog erhält man auch den Aethylester.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	58,8	58,6 %
H_8	8	4,0	4,3 „
N_2	28	13,7	14,0 „
O_3	48	23,5	23,1 „
	204	100,0	100,0 %.

Benzo-(3)-Phenylpyridazolon,

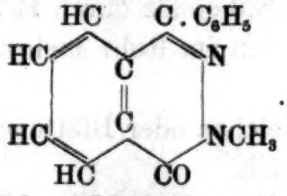


Bildet sich beim Erhitzen gleicher Moleküle von Benzoylbenzoësäure, resp. deren Ester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, scheidet sich reichlich schon beim Sieden, völlig beim Erkalten aus. Ist in allen Solventien viel schwerer löslich als die Muttersubstanz und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 236°. Trotz ihres grossen Molekulargewichtes destillirt diese Sub-

stanz wie auch die folgenden selbst unter gewöhnlichem Luftdruck völlig unzersetzt und zeigt alsdann direct richtigen Schmelzpunkt und berechnete Zusammensetzung (Analyse 2). Reagirt weder mit salpetriger Säure noch mit Diazosalzen und wird von heissen Säuren und Alkalien verhältnissmässig leicht in seine Componenten gespalten.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{14}	168	75,7	75,3	75,6 %
H_{10}	10	4,5	4,8	4,4 „
N_2	28	12,6	12,6	12,7 „
O	16	7,2	7,3	7,3 „
	222	100,0	100,0	100,0 %.

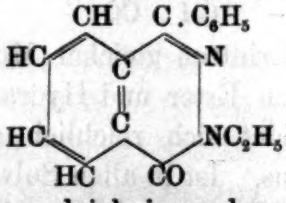
Benzo-(1)-Methyl-(3)-Phenylpyridazolon,



Wird nach üblicher Methode mittelst Methyljodid und Holzgeist im Rohr erhalten. Ist ganz bedeutend leichter löslich als seine Muttersubstanz in allen üblichen Solventien. Bildet kleine Blättchen vom Schmelzp. 153° und siedet unzersetzt wie das vorige Pyridazolonderivat.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	76,3	76,1 %
H_{12}	12	5,1	5,2 „
N_2	28	11,9	12,0 „
O	16	6,7	6,7 „
	236	100,0	100,0 %.

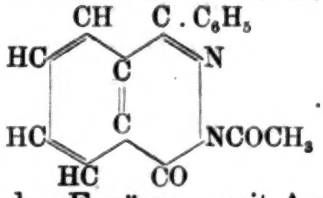
Benzo-(1)-Aethyl-(3)-Phenylpyridazolon,



Wird dem vorigen gleich in analoger Reaction mit Aethyljodid und Aethylalkohol erhalten. Ist noch leichter löslich als jenes. Schmilzt bei 109° und siedet unzersetzt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	192	76,8	76,3 %
H_{14}	14	5,6	5,9 „
N_2	28	11,2	11,6 „
O	16	6,4	6,2 „
	250	100,0	100,0 %.

Benzo-(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyridazolon,

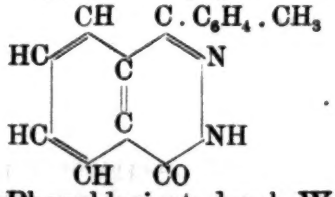


Wird beim gelinden Erwärmen mit Acetanhydrid erhalten; beim Sieden tritt sehr leicht Spaltung ein, gleichzeitig können dann Hydrazin und o-Benzoylbenzoësäure gefasst werden. In organischen Solventien ist es reichlich, weniger in Wasser löslich und bildet kleine Prismen, die bei 178°—179° schmelzen.

Anmerkung. In siedendem Chloressigester löst sich das Pyridazolon und krystallisirt unverändert beim Erkalten wieder aus. Reaction tritt nur bei Gegenwart von Alkalien ein.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	192	72,7	72,5 %
H_{12}	12	4,5	4,7 „
N_2	28	10,6	10,9 „
O_2	32	12,2	11,9 „
	264	100,0	100,0 %.

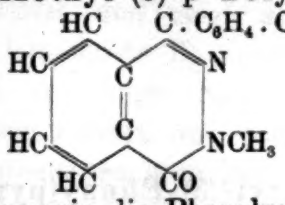
Benzo-(3)-p-Tolylpyridazolon,



Wird wie das Phenylderivat durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von p-Toluylbenzoësäure und Hydrazinhydrat erhalten und ist fast nicht vom Phenylderivat zu unterscheiden; ist wenig schwerer löslich, schmilzt bei 246° und siedet auch unter gewöhnlichem Luftdruck völlig unzersetzt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	76,3	76,5 %
H_{12}	12	5,1	5,4 „
N_2	28	11,9	11,4 „
O	16	6,7	6,7 „
	236	100,0	100,0 %.

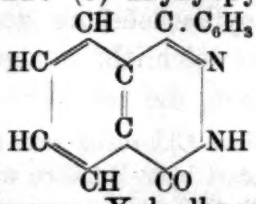
Benzo-(1)-Methyl-(3)-p-Tolylpyridazolon,



Lässt sich genau wie die Phenylverbindung durch Methyliren mittelst Jodmethyl und Holzgeist erhalten. Bildet wie das Phenylderivat kleine Blättchen, die erheblich löslicher als die Ausgangssubstanz sind und bei 170° schmelzen.

		Berechnet:	Gefunden:
N_2	28	11,2	11,3 %.

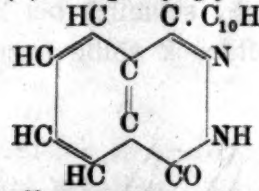
Benzo-(3)-Xylylpyridazolon,



Die drei isomeren Xyloylbenzoësäuren liefern ebenfalls mit grösster Leichtigkeit die entsprechenden Benzopyridazolone durch Condensation mit Hydrazinhydrat. Dieselben schmelzen jenseits 250°, destilliren unzersetzt und sind schwer lösliche, in kleinen, verfilzten Nädelchen krystallisirende Substanzen, die dem Phenyl- und Toluylderivat an Aussehen und Verhalten sehr ähnlich sind und sich ebenfalls leicht und glatt methyliren und äthyliren lassen.

		Berechnet:	Gefunden:		
			o.	p.	m.
C_{16}	192	76,8	—	—	76,7 %
H_{14}	14	5,6	—	—	5,9 „
N_2	28	11,2	11,4	11,0	11,1 „
O	16	6,4	—	—	6,3 „
	250	100,0	—	—	100,0 %.

Benzo-(3)-Naphtylpyridazolon,



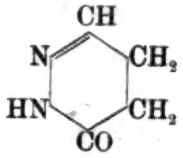
Auch die Naphtoylbenzoësäure condensirt sich sehr leicht mit Hydrazinhydrat und bildet das entsprechende Benzopyrid-

azolon, das ebenfalls sehr schwer, fast unlöslich ist, oberhalb 250° schmelzend, kleine Nädelchen bildet; aber auch diese Substanz destillirt jenseits der Thermometergrenze völlig unzersetzt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{18}	216	79,4	79,2 %
H_{12}	12	4,4	4,7 „
N_2	28	10,3	10,5 „
O	16	5,9	5,6 „
	272	100,0	100,0 %.

III. Die Constitution der Pyridazolone. — Isomerie und Tautomerie der Pyridazolone. — Reactionsverlauf und Bedingungen der Pyridazolonbildung.

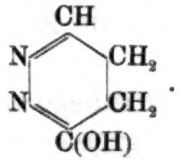
Die Constitution der Pyridazolone betreffend kann kein Zweifel darüber sein, dass ihnen der Ring



zu Grunde liegt.

Wie die isomeren Alkylderivate der Benzopyridazolone zeigen, besteht neben diesen die tautomere Nebenform eines

(6)-Oxypyridazols,

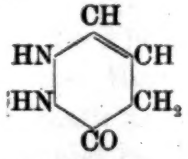


Die tautomere Oxyform bildet sich hier also in anderer Weise als bei den Pyrazolonen, deshalb reagiren diese Körper auch nicht mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azokörpern, wie es die Pyrazolone thun. Dagegen bilden jene sehr unbeständige Nitrosamine, während diese Isonitrosoverbindungen liefern, die sehr beständig sind.

Im Allgemeinen zeigen diese beiden Körperklassen recht wesentliche Unterschiede und die Analogie ist eine rein formelle, wie untenstehende vergleichende Tabelle zeigt.

Der Reactionsverlauf ist wohl als analog dem bei den Pyrazolonen angenommenen anzusehen, und haben sich bisher alle γ-Ketonester, resp. Ortho-Aldehydo und Keton-

säuren ausnahmlos zur Pyridazolonbildung mit Hydrazinhydrat und monosubstituirten Hydrazinen befähigt gezeigt. Ob ein symm. disubstituirtes Hydrazin, z. B. Phenylmethylhydrazin, wie mit Acetessigester das Antipyrin ein Derivat eines Isopyridazolons,



zu liefern im Stande ist, ist bisher nicht erforscht, dürfte aber von Interesse für die Constitutionsfrage und mögliche Tautomerien in der Pyridazolreihe von Interesse sein.

Ein Unterschied zwischen Pyrazolonen und Pyridazolonen tritt jedoch so scharf hervor, dass es angemessen erscheint, denselben hervorzuheben.

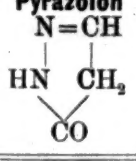
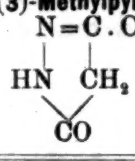
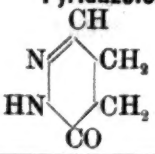
Pyrazolon, besonders seine Derivate, sind gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, doch erleiden sie beim Destilliren, mit Ausnahme der Muttersubstanz und einiger einfachster Derivate, ausnahmslos leicht Zersetzung.

Pyridazolone dagegen sind gegen verdünnte Säuren und Alkalien, ja bereits gegen Essigsäure sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Componenten; dagegen sind selbst die höchstmolekularen bekannten Derivate beim Erhitzen ganz beständig und destilliren ohne jede Zersetzung.

Wie aus nachstehender Tabelle (S. 157) ersichtlich, ist es, wie zu erwarten, ein sehr grosser Unterschied, ob aus dem Pyrazolon ein Homologes durch Mehrvorhandensein einer Methylengruppe im Ring oder durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe als Seitenkette gebildet wird. In ersterem Falle entsteht ein sechsgliedriger sehr unbeständiger Ring, während im anderen Falle die Beständigkeit in ganz erheblichem Maasse zunimmt, dies ist jedoch nur gegen chemische Agentien der Fall, während sich beim Destilliren gerade das Umgekehrte zeigt.

Der Fünfring der Pyrazolone ist also dem Pyridazolonring gegen chemische Agentien weit überlegen, wird jedoch von ihm durch solidere physikalische Eigenschaften übertroffen.

IV. Vergleichende Tabelle für
Pyrazolon, (3)-Methylpyrazolon, Pyridazolon.
$C_3H_4N_2O$ $C_4H_6N_2O$ $C_4H_6N_2O$.

	$C_3H_4N_2O$ **Pyrazolon** 	$(C_3H_3N_2O).CH_3$ **(3)-Methylpyrazolon** 	$(C_3H_4N_2O.CH_2)$ **Pyridazolon** 
Schmelzp.	—	219°	—
Siedep.	156°	—	170°
Verhalten gegen Säuren	Conc. HCl zerstört bei 100°, keine Hydrazinabspaltung	Gegen conc. HCl bei 200° beständig	Verdünnte HCl zerstört bei 100°. Hydrazinabspalt. quantitativ
Salpetrige Säure	Isonitroderivat. Grosser Ueberschuss zerstört	Isonitrosoderivat. Ueberschuss schadet nicht	Sehr unbeständiges Nitrosamin ?
Diazobenzolsalz	Azokörper (p-Toluold. 219°)	Azokörper (Benzold. 198°)	—
Silbernitrat	Silbersalz	Silbersalz	Silbersalz

Isomeriefälle in der Pyrazolreihe;

von

R. von Rothenburg.

1. Zur Constitutionsfrage der (c)-Phenylpyrazole.

In den Berichten[1]) habe ich mitgetheilt, dass ich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylaldehyd Buchner's Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° neben niedriger schmelzenden Produkten erhielt.

Knorr[2]) hat durch Wechselwirkung derselben Substanzen nur das Phenylpyrazol vom Schmelzp. 78° erhalten und glaubt

[1]) Ber. **27**, 789.
[2]) Ann. Chem. **279**, 248 ff.

auf Grund theoretischer Speculationen, dass das Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° (4)-Phenylpyrazol sein müsse, und erklärt demgemäss meine Angabe für „räthselhaft".

Neuerdings hat Buchner[1]) den Ansichten Knorr's widersprochen und dargethan, dass weder dessen theoretische Ausführungen noch deren experimentelle Belege in allen Punkten stichhaltig sind.

Bevor ich mich an der Discussion von Neuem betheilige, scheint es mir zweckmässig, den seiner Zeit von mir angestellten Versuch genau zu beschreiben.

Roher Benzoylaldehyd — nach üblicher Methode dargestellt — wurde mit $^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung versetzt, wobei eine stürmische Reaction eintrat. Alsdann wurde einige Zeit im Wasserbade erhitzt, in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, das Oel in Benzol aufgenommen, vom Wasser getrennt und die basischen Bestandtheile dem Oele mit verdünnter Salzsäure entzogen; die so erhaltene Lösung gab das von mir beschriebene (a. a. O.) Platinsalz und nach dem Neutralisiren mit Soda eine krystallinische Masse, die beim fractionirten Krystallisiren erst schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 228°, später unter 100° schmelzende Fractionen gab, die ich bereits früher als ein Isomeres angesprochen habe. Die Ausbeute an dem Produkt vom Schmelzp. 228° war etwa 10% der nach dem verwendeten Hydrazin zu erwartenden Theorie.

Dass beide Phenylpyrazole vom Schmelzp. 228° und 78° aus Benzoylaldehyd erhalten werden können, stimmt zwar nicht mit Knorr's Theorie des Pyrazolkerns[2]), ist jedoch nach dem Verhalten des Phenylhydrazins gegen Benzoylaldehyd nicht auffällig, und dies um so weniger, als auch beide Pyrazole mittelst Diazoessigester erhalten wurden[3]) und zwar in wechselnden Mengen, ohne dass es gelang, die Versuchsbedingungen genau zu ermitteln, die die Bildung eines beider Isomeren begünstigen.

Trotz der glänzenden Experimentaluntersuchungen Knorr's über die Pyrazole, die die Bildung nur eines Methylpyrazols

[1]) Ber. 27, 3247.
[2]) Ann. Chem. 279, 188 ff.
[3]) Ber. 27, 3247.

aus Oxymethylenaceton ergaben, die dasselbe Methylpyrazol aus zwei Isomeren der Phenylreihe gewinnen liessen, und trotz der Darstellung eines (3, 4, 4, 5)-Tetramethylpyrazols ist irgend welcher einwurfsfreie Beweis nicht erbracht, dass auch (3)- und (5)-Phenylpyrazol identisch sein müssen; denn es ist ersichtlich, dass Methyl- und Phenylgruppe einen weit verschiedenen Einfluss ausüben.

Durch Oxydation des von mir aus Cinnamelydenazin[1]) erhaltenen (5)-Phenylpyrazolins, dessen Constitution aus der Synthese hervorgeht, muss sich (5)-Phenylpyrazol, resp. Pyrazol-(5)-Carbonsäure erhalten lassen. Darf ich, da ich selbst zur Zeit diese Versuche nicht ausführen kann, an dieser Stelle an Hrn. Dr. Buchner die Bitte richten, auch diese Versuche mit in den Bereich der von ihm beabsichtigten Oxydationen zu ziehen?

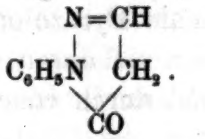
Mit Recht hat Buchner darauf hingewiesen, dass eine bei zu hoher Temperatur ausgeführte Resorcinschmelze kein Beweis für Vorliegen einer o-Dicarbonsäure ist; denn schon Resorcin allein giebt, längere Zeit erhitzt, bei Verwendung genügend hoher Temperatur oder gar bei Gegenwart eines Condensationsmittels stark fluorescirende Schmelzen; dies hat Knorr vollständig übersehen.

Buchner's Resorcinschmelze bei angemessen niedriger Temperatur und meine Hydrazinhydratsynthese verlangen gebieterisch, das Phenylpyrazol 228° als (3)- oder (5)-Phenylpyrazol aufzufassen.

Wenn Hr. Knorr Buchner's und meine Angaben nicht als aus der Luft gegriffen betrachten will, so muss er zugeben, dass Phenylpyrazol 228° nicht (4)-Phenylpyrazol sein kann.

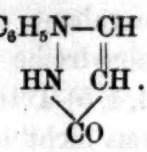
2. Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese.

Vor etwa einem Jahre[2]) beschrieb ich einen Weg zur Gewinnung eines bisher schon auf verschiedene Weise erhaltenen Phenylpyrazolons vom Schmzp. 155°, dem ich die Constitution gab:



Dem gegenüber trat F. Stolz[3]) zu Gunsten der Formel auf:

[1]) Ber. 27, 788. [2]) Das. 26, 2974. [3]) Das. 27, 417.



Derselbe stützt seine Ansicht im Wesentlichen darauf, dass das isomere Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° die von mir für das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 155° angenommene Formel haben müsse, da es aus Oxalessigesterhydrazon entsteht. Auf diesen Punkt bin ich seiner Zeit nicht eingegangen, da die Gewinnung des Phenylpyrazolons vom Schmelzp. 118° aus dem Oxalessigesterhydrazon auf einem Wege geschieht, der keinen Schluss auf die Constitution zulässt und andererseits Formylessigester mit Phenylhydrazin nicht das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118°, sondern das vom Schmelzp. 155° liefert. Stolz hat allerdings bestritten, dass dies Pyrazolon hier in Betracht kommen könne, doch hat er es nicht für nöthig befunden, seine Ansicht irgendwie zu begründen. Warum schliesslich hat er aus Oxalessigester und Phenylhydrazin nicht (1)-Phenylpyrazolon auf demselben Wege dargestellt, auf dem ich das Pyrazolon selbst mittelst Hydrazinhydrat gewann?

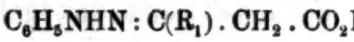
Inzwischen erschienene Publicationen und auch Patentschriften veranlassen mich, die von Stolz aufgestellte Constitutionsformel energisch zu bekämpfen, da dieselbe gänzlich unhaltbar ist.

Wäre nämlich, wie Stolz annimmt, das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° wirklich das niedrigere Homologe von Knorr's (1)-Phenyl-(3)-Methyl-Pyrazolon vom Schmelzp. 127°, so müssten sich beide auf analoge Weise auf dem Umwege über ein Phenyl-Aethoxylpyrazol erhalten lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

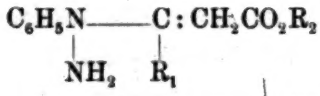
Während die Hydrazone der β-Ketonsäureester beim Erhitzen für sich in normale Pyrazolone übergehen, indem sich Alkohol abspaltet, gehen sie durch saure Condensationsmittel in Alkyloxypyrazole, und durch conc. Schwefelsäure in Indolderivate über.

Es scheint mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Indolbildung und die Bildung der Alkyloxypyrazole, die ge-

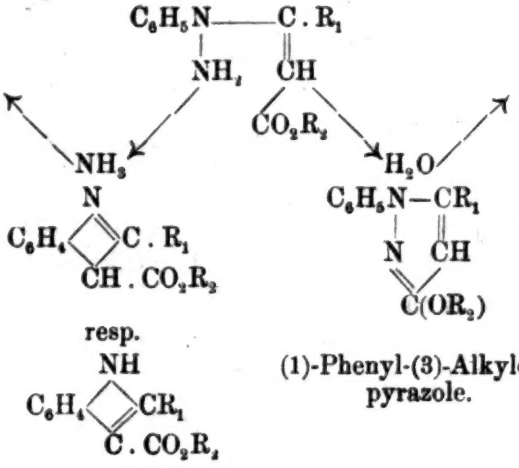
legentlich nebeneinander verlaufen, in gewissen Beziehungen stehen; jedenfalls indem die Hydrazone:



sich umlagern in



und dass die dann gebildeten unsymm. Hydrazine Ammoniak, resp. Wasser abspalten:



(1)-Phenyl-(3)-Alkyloxy-pyrazole.

Dass sich in saurer Lösung mit Vorliebe das basischere Pyrazol statt des sehr schwach basischen Pyrazolons bildet, ist dabei durchaus nicht wunderbar. Nur unter diesen Voraussetzungen ist es erklärlich, dass man aus Acetessigesterhydrazon nicht Knorr's Pyrazolon vom Schmelzp. 127° erhält.[1])

Aus dem (1)-Phenylpyrazolon-(3)-Carbonsäureester erhalten die Farbwerke Höchst (1)-Phenyl-(2)-Methylisopyrazolon vom Schmelzp. 117°. (D.R.P. Nr. 69883.)

Aus dem (1)-Phenyl-Aethoxylpyrazol Walker's[2]) entsteht zwar auch ein Phenylmethylisopyrazolon vom Schmelzp. 117° (D.R.P. Nr. 77301), dasselbe muss jedoch (2)-Phenyl-(1)-Methylisopyrazolon sein, das bei ungefähr derselben Temperatur schmilzt. Die Schmelzpunkte des (1, 2)- und (2, 1)-Isomeren liegen hier so nahe bei einander, dass dieselben zur Charakterisirung und Unterscheidung natürlich nicht brauchbar sind.

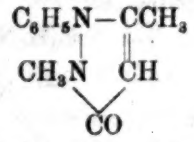
Knorr's Pyrazolon (127°) ist, wie bereits bemerkt, ver-

[1]) C. Walker, Ber. 27, Ref. 794.

[2]) Ber. 26, Ref. 549.

schieden von dem „Phenylmethyloxypyrazol“[1]), das man erhält, wenn man das Phenylhydrazon des Acetessigesters mit sauren Condensationsmitteln behandelt und das gebildete Alkyloxypyrazol verseift. Folglich mögen auch die niedrigen Homologen verschieden sein, also auch die aus ihnen entstehenden Antipyrine der D.R.P. Nr. 69883 und Nr. 77301, wie bereits vorbemerkt. Andererseits ergiebt sich, dass das im D. R. P. Nr. 72824 beschriebene Pyrazolonderivat:

Pseudoantipyrin

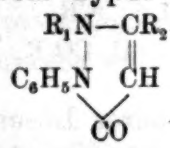


sein muss. Was oben über die Schmelzpunkte bemerkt, gilt in gleichem Sinne hier.

Auch das mittelst Halogencrotonsäure nach dem Verfahren des D.R.P. Nr. 64444 entstehende Produkt ist Pseudoantipyrin, wie neuerdings Krauth[2]) nachwies.

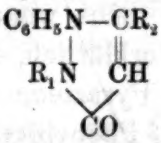
Diese Frage ist wissenschaftlich von nicht geringem Interesse, denn die Antipyrine vom Typus

„Antipyrin“



sind Heilmittel und Antipyretica, die vom Typus

„Pseudoantipyrin“



sind Gifte.[2]) Die Schmelzpunkte der wesentlichen Repräsentanten liegen so nahe zusammen, dass sie zur Charakteristik unbrauchbar sind. Es ist ersichtlich, auf welche Weise Substanzen der einen oder anderen Klasse zu erhalten sind.

Praktisch erscheint diese Frage belanglos, denn es dürfte keinem Zweifel unterliegen, dass alles „Antipyrin“, das als Heilmittel verwendet wird, echtes Antipyrin ist, gewonnen nach dem Verfahren des ältesten Knorr'schen D.R.P. Nr. 26429. Alle anderen Patente bezwecken nur, Umgehungen zu verhindern.

---

[1]) C. Walker, Ber. 27, Ref. 794.
[2]) D R.P. Nr. 77174.

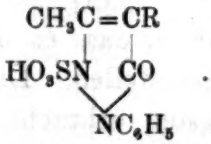
Wie aus vorstehenden Erörterungen erhellt, ist die von Herrn Stolz und den Farbwerken Höchst ausgeführte Bearbeitung des Pyrazolongebietes also vom wissenschaftlichen Standpunkte durchaus nicht einwandsfrei; dafür sei es mir gestattet, noch zwei Beispiele herauszugreifen:

Das D.R.P. Nr. 66808 verkündet, dass es möglich sei, durch Oxydation von β-Amidocrotonsäureaniliden Pyrazolonderivate zu gewinnen, was bekanntlich[1]) nicht möglich ist.

Schliesslich haben die Farbwerke Höchst nicht umhin gekonnt, den famosen „Antipyrinalkohol" am 5. Januar 1892 zum Patent anzumelden.[2])

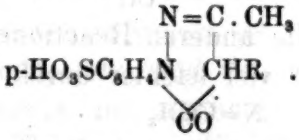
3. Ueber die Pyrazolonsulfonsäuren.

C. Walker[3]) beschreibt neuerdings einige Sulfosäuren der Pyrazolone, die er mittelst concentrirter Schwefelsäure aus Hydrazonen substituirter Acetessigester erhalten hat. Diesen Sulfosäuren soll die eigenthümliche Constitution zukommen:



Dass diese Constitution zum mindestens unwahrscheinlich ist, ist ersichtlich; sie muss als ausgeschlossen betrachtet werden, da die Sulfogruppe nicht abspaltbar ist.

Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass besagten Sulfosäuren folgende Constitution zukommt:



Denn das Benzylderivat entsteht auch durch directes Sulfoniren, wie die (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon-Sulfosäure Möllenhoff's[4]), bei der erwiesener Maassen die Sulfogruppe im

---

[1]) L. Knorr, Ber. **25**, 768ff.; L. Lederer, dies. Journ. [2] **45**, 412—413.

[2]) J. W. Brühl, Ber. **25**, 397; L. Knorr, das. S. 768. Uebrigens soll nicht unerwähnt bleiben, dass besagte Patent-Anmeldung nicht einmal zur Auslegung gelangte, sondern vorher zurückgezogen worden ist.

[3]) Am. Chem. J. **16**, 430—442; Ber. **27**, Ref. 793—795.

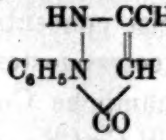
[4]) Ber. **25**, 194.

Benzolkern, und zwar in Parastellung sitzt. Ferner liefert auch das Antipyrin sehr leicht eine sich ganz ähnlich verhaltende Sulfosäure, und endlich müsste sich eine am Stickstoff sitzende Sulfogruppe verhältnissmässig leicht abspalten lassen.

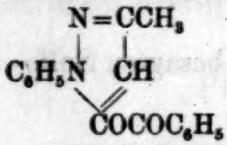
Die von Walker aufgestellten Formeln beweisen wieder von Neuem, zu welchen unwahrscheinlichen Annahmen das starre Festhalten Nef's und seiner Schule an der Oxycrotonsäureformel des Acetessigesters und der Isoconstitution der normalen Pyrazolone drängt.

4. Ueber die isomeren Benzoyl-Phenylmethyl-pyrazolone.

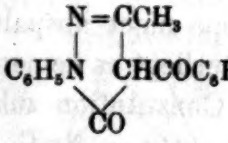
Nef[1]) glaubt bekanntlich für das (1)-Phenyl-(3) Methylpyrazolon vom Schmelzp. 127° die Formel:



dadurch bewiesen zu haben, dass es ihm gelang, zwei isomere Monobenzoylderivate darzustellen. Dieser Beweis ist dadurch jedoch nicht im Geringsten erbracht, denn es ist für jeden ohne Weiteres ersichtlich, dass beiden Isomeren auch folgende Formeln zukommen können:

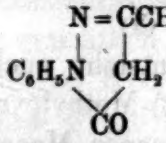


Schmelzp. 75°,



Schmelzp. 86°.

Nef übersieht, dass alle anderen Reactionen dieses Pyrazolons vom Schmelzp. 127° viel leichter durch die Formel:



erklärt werden und will dem Pyrazolonkern eine Starrheit geben, die ihm nicht eigen ist. Wie will derselbe die Löslichkeit der Pyrazolone in Alkali, und die Unlöslichkeit des Antipyrins darin mittelst seiner Formeln erklären?

---

[1]) Ann. Chem. **266**, 52—138.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

III. Abhandlung.

25. Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide;

von

O. Trachmann.[1])

Allgemeines.

Die Darstellung von Ortho-Meta- und Paranitrobenzhydrazid erfolgt zweckmässig in der Weisse, dass zu den bezüglichen Nitrobenzoësäureestern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzugefügt, und die Mischung am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Reaction tritt nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Auch kann man die Componenten in alkoholischer Lösung kochen; doch ist die erstere Methode, welche ast quantitative Resultate liefert, vorzuziehen.

Die Nitrobenzhydrazide, $C_6H_4(NO_2)CONHNH_2$, sind gut krystallisirende Körper. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Wasser, etwas weniger als Benzhydrazid. In Aether, Chloroform, Benzol etc. sind sie kaum löslich. Sie reduciren Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Erhitzt man die Nitrobenzhydrazide anhaltend mit Säuren oder Alkalien, so zerfallen sie in ihre Componenten. Im letzteren Falle tritt Braunfärbung ein, wahrscheinlich in Folge von Salzbildung.

Der Imidwasserstoff wird leicht durch Alkalimetall ersetzt. Zweckmässig gelangt man durch Einwirkung berechneter Mengen Natriumalkoholat zu den krystallinischen Natrium-

---

[1]) Vergl. O. Trachmann, Ueber Mononitrobenzoylhydrazine, Dissertation, Kiel 1893. Druck von Carl Böckel.

salzen der Nitrobenzhydrazide. Auch mit Mineralsäuren verbinden sie sich, indessen zu weniger beständigen Körpern, als das Benzhydrazid selbst. So dissociiren die salzsauren Salze z. B. schon an der Luft. Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid oder Salpetrigesäure wurde noch nicht untersucht.

Wie Benzhydrazid vereinigen sich die Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketonen unter Austritt von Wasser zu wohl charakterisirten Verbindungen, welche in Wasser ganz unlöslich sind, von Alkohol, Chloroform oder Benzol aber aufgenommen werden.

Genauer untersucht wurden namentlich die Condensationsprodukte mit Benzaldehyd und mit Aceton. Durch Säuren und Alkalien werden dieselben wieder in ihre Componenten zerlegt. Aus kalter, alkalischer Lösung werden sie durch Säuren unzersetzt wieder abgeschieden.

Die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Acetessigester zu Nitrobenzhydrazinacetessigestern von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = N . NH . CO . C_6H_4(NO_2) \\ | \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{array}$$

Die drei isomeren Nitrobenzhydrazine des Acetessigesters sind gut krystallisirende Körper, die in Alkohol leicht, in Aether nur sehr wenig löslich, in Wasser unlöslich sind. Sie werden durch Säuren in ihre Componenten zerlegt.

Versuche, aus diesen Hydrazinen, wie beim Phenylhydrazinacetessigester, durch Alkoholabspaltung zu Pyrazolonderivaten zu gelangen, hatten nicht den erwünschten Erfolg. Durch allmähliches Erhitzen der Hydrazine über ihren Schmelzpunkt trat eine heftige Reaction unter Aufschäumen ein. Doch verlief sie in der Weise, dass der Acetessigester, ohne an der eigentlichen Reaction theilzunehmen, Zersetzung erlitt. Es entstehen hierbei Di-Nitrobenzoylhydrazine, und Stickstoff entweicht. (XXI.)[1])

Zu Di-Nitrobenzoylhydrazinen gelangt man ebenfalls, wenn zu dem in Alkalien gelösten Condensationsprodukt aus Acet-

[1]) Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Abhandlung I. Dies. Journ. [2] 50, 275.

essigester Säuren im Ueberschuss gesetzt werden. Hierbei entfärbt sich die braune alkalische Lösung und scheidet beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Acetonabspaltung einen weissen Körper aus, der sich durch den Schmelzpunkt als Di-Nitrobenzoylhydrazin erweist.

Dass dieser letztere Körper kein Pyrazolonderivat ist, ergab die Analyse, wie das Ausbleiben der charakteristischen Violettfärbung durch Eisenchlorid. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wurde der Körper glatt in Hydrazin selbst und Nitrobenzoësäure gespalten, wodurch seine Constitution als Di-Nitrobenzoylhydrazin bewiesen ist.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine sind durch einen hohen Schmelzpunkt, über 240°, charakterisirt. In Wasser und Aether sind sie nicht, in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Am besten krystallisirt man sie aus kochendem Eisessig um.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine verhalten sich wie ziemlich starke, einbasische Säuren. Ihre Alkalisalze lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Die alkalische Lösung ist selbst beim Kochen beständig. Verdünnt man die Salzlösung stark mit Wasser, so tritt Dissociation ein.

Die Alkalisalze, welche in Wasser löslich sind, lösen sich in überschüssiger Natronlauge leicht auf, ein Zeichen, dass auch das Wasserstoffatom der zweiten Imidgruppe noch saure Reaction besitzt. Salpetrige Säure oder Essigsäureanhydrid greifen die Di-Nitrobenzoylhydrazine nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst die Körper in der Kälte unzersetzt auf, durch Erwärmen tritt allmählich Spaltung in zwei Moleküle Nitrobenzoësäure und ein Molekül Hydrazinsalz ein.

Darstellung und Eigenschaften der Mono-Nitrobenzhydrazide.

Aequimolekulare Mengen von Nitrobenzoësäureester und Hydrazinhydrat, letzteres in kleinem Ueberschuss, werden am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Orthonitrobenzoësäuremethylester ist eine bei 275° siedende, gelbe, erdbeerartig riechende Flüssigkeit, während die entsprechenden Meta- und Paraverbindungen, wie schon bekannt, feste Körper sind.

Die Orthoverbindung wurde letzteren analog erhalten durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in Methylalkohol, welcher Orthonitrobenzoësäure suspendirt enthielt. Sobald Sättigung eingetreten war, wurde der überschüssige Alkohol abdestillirt. Es blieb ein dickes Oel zurück, das, nachdem es mit Aether aufgenommen und durch kohlensaures Natron von der überschüssigen Säure, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit war, durch Destillation gereinigt wurde.

Der Methylester der Metanitrobenzoësäure ist geruchlos; der erdbeerartige Geruch, welcher ihm zugeschrieben wird, beruht auf Beimengung von Orthoester.

Orthonitrobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 & 1\\ CONHNH_2 & 2\end{cases}.$$

Mischt man Orthonitrobenzoësäuremethylester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, so entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich bald in zwei Schichten trennt, nach längerem Erhitzen aber auf dem Wasserbade am Rückflusskühler klar wird. Nach 3 Stunden lässt man erkalten, worauf bei kräftigem Schütteln die Flüssigkeit plötzlich erstarrt. Es empfiehlt sich, den Krystallbrei auf Thontellern auszubreiten und nach dem Trocknen aus Wasser umzukrystallisiren.

Man erhält Orthonitrobenzhydrazid aus conc. Lösungen namentlich bei sehr langsamer Krystallisation, in grossen, langen, wohlausgebildeten, gelb bis braun gefärbten Säulen. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens behielt der Körper einen an den Orthoester erinnernden Geruch, so dass letzterer ihm eigenthümlich zu sein scheint. Das Hydrazid löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol etc., schmilzt bei 123° und reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung sehr schnell. Verdünnte Mineralsäuren spalten es bei anhaltendem Kochen in seine Componenten, während Alkalien es braun lösen unter Bildung der entsprechenden Salze.

0,1140 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1935 Grm. CO_2 und 0,042 Grm. H_2O; entsprechend 0,0572 Grm. C und 0,0046 Grm. H.

0,0785 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,2 Ccm. N bei 11° und 763 Mm.; entsprechend 0,018197 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C_7	84	46,40	46,29 %
H_7	7	3,87	4,09 „
N_3	42	23,20	23,18 „
O_3	48	26,53	26,44 „
M	181	100,00	100,00 %.

Metanitrobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 & 1\\ CONHNH_2 & 3\end{cases},$$

erhält man auf ähnliche Weise. Man zerreibt den Metanitrobenzoësäuremethylester und mischt nach und nach die für ein Molekül berechnete Menge Hydrazinhydrat nebst soviel Alkohol hinzu, dass ein dicker Brei entsteht. Die Masse nimmt, ohne dass merkliche Erwärmung eintritt, eine gelbbraune Farbe an, welche bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verschwindet. Das abgesaugte Produkt wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Metanitrobenzhydrazid bildet harte, hellgelbliche Nadeln vom Schmelzp. 152°. Es löst sich schwerer als die o-Verbindung in heissem Wasser und Alkohol. Fehling's Lösung und alkalische Silberlösung reducirt es schnell. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich ebenfalls wie die Orthoverbindung.

0,0980 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1665 Grm. CO_2 und 0,038 Grm. H_2O; entsprechend 0,0454 Grm. C und 0,0042 Grm. H.

0,0865 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 10° und 752 Mm.; entsprechend 0,020734 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C_7	84	46,40	46,32 %
H_7	7	3,87	4,30
N_3	42	23,20	23,90 „
O_3	48	26,53	25,48 „
M	181	100,00	100,00 %.

Paranitrobenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 & 1\\ CONHNH_2 & 2\end{cases},$$

wird analog der o- und m-Verbindung gewonnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°. Es löst sich in heissem Wasser und Alkohol, ist aber von den drei Isomeren die schwer löslichste Verbindung. In Aether, Chloroform, Benzol etc. ist es unlöslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung erhält man es in

sehr feinen gelblichen Nadeln. Gegen Fehling's Lösung, alkalische Silberlösung, verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich wie seine Isomeren.

0,100 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1700 Grm. CO_2 und 0,0382 Grm H_2O; entsprechend 0,0463 Grm. C und 0,0042 Grm. H.

0,098 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 7° und 740 Mm., entsprechend 0,02255 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:			Gefunden:
C_7	84	46,40	46,36 %
H_7	7	3,87	4,24 „
N_3	42	23,20	23,01 „
O_3	48	26,53	26,39 „
M	181	100,00	100,00 %.

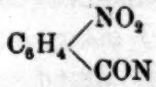
Natriumsalze der Nitrobenzhydrazide, $C_6H_4(NO_2)CO.N.Na.NH_2$.

Man lässt berechnete Mengen Nitrobenzhydrazid und Natriumalkoholat auf einander einwirken, wobei am zweckmässigsten folgendermassen verfahren wird:

Nitrobenzhydrazid wird in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst, und zu der noch heissen Flüssigkeit mit Aether versetztes Natriumäthylat in Alkohol hinzugefügt. Es entsteht eine tief rothbraune Lösung, aus der durch reichlichen Zusatz von trocknem Aether das Natriumsalz innerhalb einiger Stunden krystallinisch ausfällt.

Die hellbraun gefärbten Salze dissociiren in wässriger Lösung; sie reagiren alkalisch, sind an der Luft nicht zerfliesslich, lösen sich aber sehr leicht in Wasser und Alkohol.

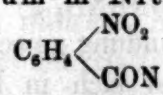
Natrium-o-Nitrobenzhydrazid,



0,1605 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0548 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,01774 Grm. Na.

	Berechnet für $C_7H_6Na.N_3O_3$:		Gefunden:
Na	23	11,33	11,05 % Na.

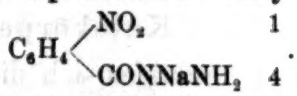
Natrium-m-Nitrobenzhydrazid,



0,2017 Grm. gaben, mit SO_4H_2 abgeraucht, 0,0687 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,02218 Grm. Na.

	Berechnet für $C_7H_6Na.N_3O_3$:		Gefunden:
Na	23	11,33	11,0 % Na.

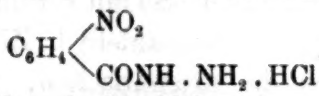
Natrium-p-Nitrobenzhydrazid,



0,1379 Grm. gaben, mit SO_4H_2 abgeraucht, 0,0502 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,01626 Grm. Na.

	Berechnet für $C_7H_6NaN_3O_3$:		Gefunden:
Na	23	11,33	11,63 % Na.

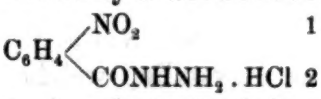
Chlorhydrate der Nitrobenzhydrazide,



Löst man Nitrobenzhydrazid in sehr wenig heissem Wasser, lässt etwas abkühlen und versetzt mit concentrirtester Salzsäure im Ueberschuss, so erstarrt die Lösung plötzlich zu einem Krystallbrei, der auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und getrocknet wird.

Die Chlorhydrate des Nitrobenzhydrazids bilden farblose Blättchen, die in Wasser zerfliesslich sind und dissociiren. Zu Analysen ist nur frisch bereitetes Präparat brauchbar.

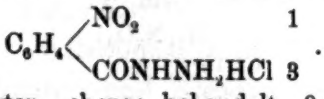
o-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,



0,2048 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1317 Grm. AgCl; entsprechend 0,03269 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_8ClN_3O_3$:		Gefunden:
Cl	35,5	16,32	15,96 % Cl.

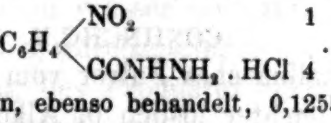
m-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,



0,1830 Grm. lieferten, ebenso behandelt, 0,1192 Grm. AgCl; entsprechend 0,02914 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_8ClN_3O_3$:		Gefunden:
Cl	35,5	16,32	15,92 % Cl.

p-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,



0,1939 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,1255 Grm. AgCl; entsprechend 0,03104 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_8ClN_3O_3$:		Gefunden:
Cl	35,5	16,32	16,00 % Cl.

Verbindungen der Mono-Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketokörpern. (XVa.)

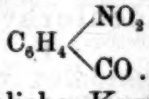
Wie Benzhydrazid vereinigen sich die drei isomeren Mono-Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketokörpern zu wohl charakterisirten Condensationsprodukten.

Die Reaction tritt bei den Aldehyden schon in der Kälte ein, wenn die in Wasser oder Alkohol gelösten Componenten zusammengeschüttelt werden. So mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd etc. Die Acetone, namentlich die aromatischen, reagiren vornehmlich erst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, ohne Zusatz von Wasser auf die Nitrobenzhydrazide.

Man verfährt, wie beim Benzhydrazid angegeben ist[1]), um diese Körper darzustellen.

Die Verbindungen sind sämmtlich in Wasser sehr schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden sie rein erhalten.

Benzal-o-Nitrobenzoylhydrazin,



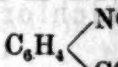
Kleine, gelbliche Krystalle, welche bei 152° schmelzen. In kaltem Wasser gar nicht, in heissem kaum, in Alkohol und Chloroform leicht löslich.

0,1020 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2332 Grm. CO_2 und 0,0375 Grm. H_2O; entsprechend 0,0636 Grm. C und 0,0041 Grm. H.

0,1210 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei 13° und 761 Mm.; entsprechend 0,01846 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_3$:			Gefunden:
C_{14}	168	62,45	62,35 %
H_{11}	11	4,09	4,07 „
N_3	42	15,61	15,25 „
O_3	48	17,85	18,33 „
M	269	100,00	100,00 %.

Benzal-m-Nitrobenzoylhydrazin,



Weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 203°. In Wasser unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Chloroform und Aether.

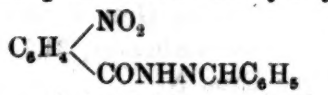
[1]) Dies. Journ. [2] 50, 301.

0,1365 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3107 Grm. CO_2 und 0,0512 Grm. H_2O; entsprechend 0,0847 Grm. C und 0,0057 Grm. H.

0,1013 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 7° und 737 Mm.; entsprechend 0,0162 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_3$:			Gefunden:
C_{14}	168	62,45	62,07 %
H_{11}	11	4,09	4,16 „
N_3	42	15,61	15,72 „
O_3	48	17,85	18,05 „
M	269	100,00	100,00 %.

Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin,



$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 & 1\\ CONHNCHC_6H_5 & 4\end{cases},$$

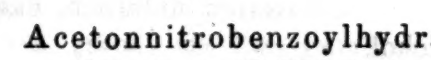
schmilzt bei 247° und besteht aus hellgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

0,1056 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2402 Grm. CO_2 und 0,0437 Grm. H_2O; entsprechend 0,0655 Grm. C und 0,0048 Grm. H.

0,1033 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,7 Ccm. N bei 8° und 753 Mm., entsprechend 0,01639 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_3$:			Gefunden:
C_{14}	168	62,45	62,03 %
H_{11}	11	4,09	4,59 „
N_3	42	15,61	15,97 „
O_3	48	17,85	17,41 „
M	269	100,00	100,00 %.

Acetonnitrobenzoylhydrazine,



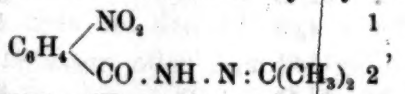
$$(CH_3)_2C:N.NHCOC_6H_4(NO_2).$$

Während bei aromatischen Ketonen, z. B. Acetophenon, die Condensation mit Nitrobenzhydrazid nur schwierig erfolgt, tritt zwischen Aceton und Nitrobenzhydrazid eine Reaction schon ein, wenn man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt; ebenso tritt die Reaction ein, wenn Nitrobenzhydrazid und Aceton mit Alkohol erhitzt wird. Am geeignetsten ist es, die nicht zu sehr verdünnte Lösung von Nitrobenzhydrazid in Wasser mit der äquivalenten Menge Aceton mehrmals kräftig durchzuschütteln, worauf nach einiger Zeit die Ausscheidung des Produktes erfolgt. Dasselbe wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Alle drei Isomeren verhalten sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien gleich; erstere spalten dieselben leicht in ihre

Componenten, während letztere sie unter Braunfärbung lösen. Auf Zusatz von verdünnten Säuren scheiden die kalten alkalischen Lösungen die ursprünglichen Körper wieder aus.

Aceton-o-Nitrobenzoylhydrazin,



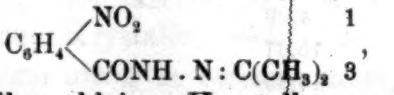
bildet harte, gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 205°, die in Alkohol leicht, in Wasser und Aether nicht löslich sind.

0,2537 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5029 Grm. CO_2 und 0,1120 Grm. H_2O; entsprechend 0,1371 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,1496 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,9 Ccm. N bei 19° und 757 Mm.; entsprechend 0,0285 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	54,29	54,04 %
H_{11}	11	4,97	4,90 „
N_3	42	19,00	19,05 „
O_3	48	21,74	22,01 „
M	221	100,00	100,00 %.

Aceton-m-Nitrobenzoylhydrazin,



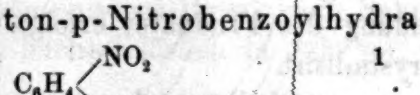
besteht aus hellgelben, kleinen Krystallen vom Schmelzp. 152°. Dieselben sind in Wasser und Aether unlöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol.

0,2568 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5125 Grm. CO_2 und 0,1397 Grm. H_2O; entsprechend 0,1397 Grm. C und 0,0155 Grm. H.

0,1026 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,3 Ccm. N bei 20° und 758 Mm.; entsprechend 0,0194 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	54,29	54,40 %
H_{11}	11	4,97	5,05 „
N_3	42	19,00	19,23 „
O_3	48	21,74	21,32 „
M	221	100,00	100,00 %.

Aceton-p-Nitrobenzoylhydrazin,



Grünlichgelbe, glänzende Nadeln.

0,1753 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3488 Grm. CO_2 und 0,0812 Grm. H_2O; entsprechend 0,0951 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

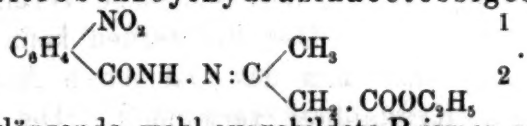
0,1431 Grm. gaben, mir CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 19° und 754 Mm.; entsprechend 0,0270 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	54,29	54,25 %
H_{11}	11	4,97	5,14 „
N_3	42	19,00	18,88 „
O_3	48	21,74	21,73 „
M	221	100,00	100,00 %.

Mono-Nitrobenzhydrazide und Acetessigester.

Aequimolekulare Mengen von Nitrobenzhydrazid und Acetessigester werden ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe der anfangs flüssigen Masse beim Erkalten sofort fest wird. Der Krystallkuchen wird zerkleinert, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

o-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,



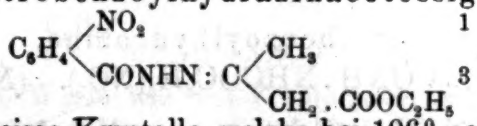
Gelbe, glänzende, wohl ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 113°. Leicht löslich in Alkohol oder Chloroform, weniger in Aether, kaum in Wasser. Die Krystalle färben sich im Exsiccator oberflächlich roth. Verdünnte Säuren zerlegen die Verbindung leicht in die Componenten.

0,1746 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3404 Grm. CO_2 und 0,0811 Grm. H_2O; entsprechend 0,00928 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,1170 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 16° und 751 Mm.; entsprechend 0,01693 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_5$:		Gefunden:
C_{12}	156	53,24	53,16 %
H_{15}	15	5,12	5,16 „
N_3	42	14,33	14,47 „
O_5	80	27,31	27,21 „
M	293	100,00	100,00 %.

m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,



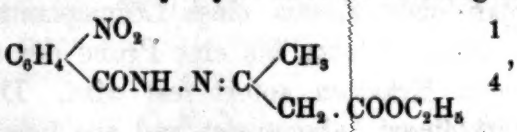
Kleine, weisse Krystalle, welche bei 106° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, kaum in Wasser. Ausbeute 45 %.

0,2380 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4660 Grm. CO_2 und 0,1163 Grm. H_2O; entsprechend 0,1271 Grm. C und 0,0129 Grm. H.

0,0963 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,4 Ccm. N bei 24° und 760 Mm.; entsprechend 0,0139 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_5$:		Gefunden:
C_{13}	156	53,24	53,30 %
H_{15}	15	5,12	5,52 „
N_3	42	14,33	14,43 „
O_5	80	27,31	26,75 „
M	293	100,00	100,00 %.

p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,



bildet sich etwas schwieriger als seine Isomeren. Man versetzt die erhitzte alkoholische Lösung der beiden Componenten mit Wasser, worauf die ölig ausgeschiedene Verbindung nach einigem Stehen fest wird. Das Festwerden kann man auch dadurch bewirken, dass man das Oel durch Anrühren mit Aether in einen Krystallbrei verwandelt. Die abgesaugte Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt.

p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester krystallisirt aus warmem Alkohol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind.

0,1088 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0.2131 Grm. CO_2 und 0,0566 Grm. H_2O; entsprechend 0,0581 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,4 Ccm. N bei 23° und 760 Mm.; entsprechend 0,0173 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_5$:		Gefunden:
C_{13}	156	53,24	53,30 %
H_{15}	15	5,12	5,77 „
N_3	42	14,33	14,46 „
O_5	80	27,31	26,47 „
M	293	100,00	100,00 %.

Di-Nitrobenzoylhydrazine,
$C_6H_4(NO_2)CONH.NHCOC_6H_4(NO_2)$. (XXI.)

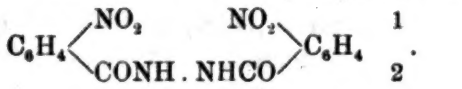
Durch allmähliches Erhitzen der Nitrobenzoylhydrazinacetessigester über ihren Schmelzpunkt tritt unter Aufschäumen eine heftige Reaction ein. Es entweicht Stickstoff unter

weitgehender, noch nicht aufgeklärter Zersetzung des Acetessigesters, und es entstehen die Di-Nitrobenzoylhydrazine von der Formel:

$$C_6H_4(NO_2)COHN.NHCOC_6H_4(NO_2).$$

Zu den gleichen Di-Nitrobenzoylhydrazinen gelangt man, wenn zu den in verdünnten Alkalien gelösten Nitrobenzoylhydrazinacetessigestern unter Erwärmen Säuren im Ueberschuss gesetzt werden. Die braune, klare alkalische Lösung entfärbt sich dabei und scheidet unter heftiger Kohlensäureentwicklung und unter gleichzeitiger Abspaltung von Aceton und Alkohol einen weissen Körper aus, der sich als Di-Nitrobenzoylhydrazin erweist.

Di-Orthonitrobenzoylhydrazin,

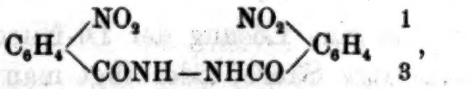


Beim Erhitzen des im Exsiccator gut getrockneten o-Nitrobenzoylhydrazinacetessigesters im Oelbade tritt wenig über dem Schmelzpunkt Gasentwicklung ein, und nachdem diese beendet, wird die geschmolzene Masse plötzlich fest. Dieselbe wird zerrieben, durch Schütteln mit wenig Alkohol von rothbraun gefärbten Nebenprodukten befreit und weiter durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser aus Eisessig gereinigt. Feine, weisse Nadeln oder Blättchen, welche über 250° schmelzen, in heissem Eisessig leichter, schwerer in heissem Alkohol löslich sind.

0,1161 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,7 Ccm. N bei 24° und 759 Mm.; entsprechend 0,01982 Grm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_6$:		Gefunden:
N_4	56	16,96	17,07 %

Di-Metanitrobenzoylhydrazin,

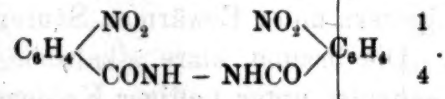


ist auf gleiche Weise wie das Vorige zu erhalten, nur tritt die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur ein. Weisse Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 242°. In heissem Eisessig leicht, schwerer in heissem Alkohol löslich.

0,1213 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 19° und 757 Mm.; entsprechend 0,02129 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_6$:		Gefunden:
N_4	56	16,96	17,55 %.

Di-Paranitrobenzoylhydrazin,



Feine, gelbliche Nadeln, welche über 245° schmelzen, in heissem Eisessig leichter, in heissem Alkohol schwer löslich sind.

0,1398 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2614 Grm. CO_2 und 0,0390 Grm. H_2O; entsprechend 0,0713 Grm. C und 0,0043 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 18° und 759 Mm.; entsprechend 0,02226 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_6$:		Gefunden:
C_{14}	168	50,91	50,99 %
H_{10}	10	3,03	3,09 „
N_4	56	16,96	17,12 „
O_6	96	29,10	28,80 „
M	330	100,00	100,00 %.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine lösen sich in Alkalien, namentlich in der Wärme unter Braunfärbung leicht auf. Selbst nach dem Kochen der alkalischen Lösung kann die ursprüngliche Substanz durch Säuren als weisse Masse wieder gefällt werden.

Durch Lösen von Di-Nitrobenzoylhydrazin in der berechneten Menge verdünnter, warmer Alkalilauge, erhält man nach dem Abkühlen gelb gefärbte Alkalisalze. Dieselben konnten noch nicht in reinem Zustande analysirt werden. Sie enthalten wahrscheinlich nur ein Atom Natrium und entsprechen daher der Zusammensetzung:

$$C_6H_4(NO_2)CONNa\,.\,NHCOC_6H_4(NO_2).$$

Leitet man in eine Lösung der Di-Nitrobenzoylhydrazine in Eisessig salpetrige Säure, oder fügt man zu ihrer Lösung Natriumnitrit und Schwefelsäure, so erfolgt keine Ausscheidung von Nitroso-di-Nitrobenzoylhydrazin.

Acetylderivate entstehen ebenso wenig; denn, löst man die Di-Nitrobenzoylhydrazine in Essigsäureanhydrid und erhitzt,

so scheidet sich nach dem Erkalten die unangegriffene Substanz wieder aus. (XV.)

In Schwefelsäure, auch in concentrirter, lösen sie sich farblos schon in der Kälte und können durch viel Wasser daraus wieder flockig abgeschieden werden. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so erfolgt glatte Spaltung in Nitrobenzoësäure und Hydrazinsalz.

Alle drei isomeren Di-Nitrobenzoylhydrazine spalten sich auch bei anhaltendem Erhitzen mit zu gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure in die entsprechenden Nitrobenzoësäuren und Hydrazinsalz. Diese Spaltung verläuft quantitativ, wie an dem Di-Paranitrobenzoylhydrazin nachgewiesen wurde.

0,2860 Grm. wurden mit 10 Grm. concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten krystallisirte Paranitrobenzoësäure in feinen Nadeln aus. Letztere wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit sehr wenig Wasser gewaschen, im Luftbade getrocknet und gewogen. Die Menge betrug 0,2705 Grm., statt der theoretischen Menge 0,2894 Grm.

Die Mutterlauge wurde mit dem fünffachen Volum Wasser und einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die milchige Flüssigkeit schied gelbe Flocken ab, deren Gewicht nach dem Absaugen und Trocknen im Luftbade 0,1318 Grm. betrug. Nach nochmaligem Umkrystallisiren zeigte der letztere Körper den Schmelzp. 93° und erwies sich als Benzalazin. Erwartet waren 0,1802 Grm. Benzalazin.

Kiel, im März 1893.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

IV. Abhandlung.

26. Ueber einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe;

von

G. Schöfer[1]) und N. Schwan.[2])

Die Bildungsweisen und die Eigenschaften der primären Hydrazide der Fettsäuren sind denjenigen des Benzhydrazids ganz analog, nur zeigen die Verbindungen, namentlich diejenigen der einfachen einbasischen Säuren grössere Löslichkeit in Wasser.

In allen Fällen geht man bei der Darstellungsweise auch hier am besten von den Säureestern aus.

Die Ester zweibasischer Fettsäuren vereinigen sich im Allgemeinen nur mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, so dass auch hier den prim. Hydraziden einbasischer Fettsäuren ganz analoge Körper entstehen, welche die Gruppe $(NHNH_2)'$ zweimal enthalten.

Formhydrazid, $HCO.NHNH_2$.

Gleiche Moleküle Ameisensäureester und Hydrazinhydrat vereinigen sich unter Erwärmung. (III.) Das Produkt erstarrt im Vacuum nach mehrtägigem Stehen zu grossen, durchsichtigen Tafeln. Man saugt dieselben ab und lässt die Mutterlauge von Neuem krystallisiren. In Folge der bedeutenden Löslichkeit der Substanz ist es schwer, eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Zur Reinigung krystallisirt man aus wenig warmem, absolutem Alkohol um.

0,1054 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0769 Grm. CO_2 und 0,0658 Grm. H_2O; entsprechend 0,020972 Grm. C und 0,007311 Grm. H.

0,1139 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 776 Mm. 43,4 Ccm. N; entsprechend 0,0530825 Grm. N.

---

[1]) Vergl. G. Schöfer, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Ester der Fettsäurereihe. Dissert., Kiel 1892, Druck von H. Fiencke.

[2]) N. Schwan, Hydrazinhydrat und substituirte Glycolsäureester, Dissert., Kiel 1892, Druck von H. Fiencke.

	Berechnet für $H.CO.NH.NH_2$:		Gefunden:
C_1	12	20,00	19,90 %
H_4	4	6,67	6,94 „
N_2	28	46,67	46,60 „
O_1	16	26,66	26,56 „
M	60	100,00	100,00 %.

Grosse, durchsichtige, hygroskopische Tafeln. Sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform oder Benzol. Krystallisirt aus Alkohol auch in langen Nadeln. Schmelzp. 54°. Wird durch alle verdünnten Säuren schon in der Kälte zerlegt. (IV.) Selbst in ätherischer Lösung konnte kein salzsaures Salz erhalten werden. Reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung leicht in der Kälte.

Benzalformylhydrazin, $H.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. (XVI.)

Bringt man die berechneten Mengen Formhydrazid und Benzaldehyd zusammen, so löst sich das erstere unter ziemlich starkem Erwärmen auf, und die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einer festen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzp. 134° bildet.

0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2397 Grm. CO_2 und 0,0514 Grm. H_2O; entsprechend 0,065373 Grm. C und 0,005711 Grm. H.

0,0956 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 757 Mm. 15,2 Ccm. N; entsprechend 0,018053 Grm. N.

	Berechnet für $HCO.NH.N:CHC_6H_5$:		Gefunden:
C_8	96	64,86	64,73 %
H_8	8	5,41	5,65 „
N_2	28	18,92	18,88 „
O	16	10,81	10,74 „
M	148	100,00	100,00 %.

Paraoxybenzalformylhydrazin, $HCO.NH.N:CH.C_6H_4[OH]$.

Dieses Condensationsprodukt entsteht, wenn man die äquivalenten Mengen Formhydrazid und p-Oxybenzaldehyd in wässriger Lösung zusammenschüttelt.

Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Blättchen, die bei 243° schmelzen.

0,1020 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2181 Grm. CO_2 und 0,0463 Grm. H_2O; entsprechend 0,059482 Grm. C und 0,005144 Grm. H.

0,1136 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 754 Mm. 16,3 Ccm. N; entsprechend 0,019281 Grm. N.

	Berechnet für HCO.NH.N:CH.C_6H_4(OH):		Gefunden:
C_8	96	58,54	58,32 %
H_8	8	4,88	5,04 „
N_2	28	17,07	16,97 „
O_2	32	19,51	19,67 „
M	164	100,00	100,00 %.

Formylhydrazinacetessigester,

$$HCO.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_2.CO.OC_2H_5\end{matrix} \qquad \text{(XX.)}$$

Beim Zusammenmischen der berechneten Mengen Acetessigester und Formhydrazid löst sich letzteres in dem Acetessigester unter Erwärmung auf. Die Ausscheidung eines festen Körpers erfolgt nicht.

Lässt man jedoch das Gemisch im Exsiccator verdunsten, so erstarrt es und man erhält eine weisse, krystallinische Masse, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Blättchen bildet. Im Exsiccator über conc. Schwefelsäure und Kali getrocknet schmelzen dieselben bei 91°.

0,1061 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1890 Grm. CO_2 und 0,0649 Grm. H_2O; entsprechend 0,051556 Grm. C und 0,007211 Grm. H.

0,1002 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 9° und 779 Mm. 13,4 Ccm. N; entsprechend 0,016525 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C_7	84	48,84	48,59 %
H_{12}	12	6,97	6,80 „
N_2	28	16,28	16,49 „
O_3	48	27,91	28,12 „
M	172	100,00	100,00 %.

Diformylhydrazin, HCO.NH.NH.COH.

Lässt man überschüssigen Ameisenäthylester im geschlossenen Rohr bei 100°—130° auf Hydrazinhydrat einige Stunden einwirken, so ist der Röhreninhalt nach dem Erkalten von glänzenden, farblosen, zolllangen, derben Krystallprismen von Diformylhydrazin durchsetzt.

Die Röhren müssen unter Abkühlung gefüllt werden, da die Componenten äusserst heftig auf einander einwirken.

Die Ausbeute ist sehr mässig. 15 Grm. Ester und 5 Grm. Hydrat gaben 4 Grm. umkrystallisirtes Diformylhydrazin.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von conc. alkoholischer Jodlösung auf Formylhydrazin (XI), welches ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst ist. Solange die Lösung sich beim Eintragen des Jods entfärbt, ist die Reaction noch nicht beendet; bleibt die Lösung gelb, so ist alles Formylhydrazin in Diformylhydrazin übergeführt. Letzteres scheidet sich alsbald krystallinisch ab und kann durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden.

1. 0,1490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1494 Grm CO_2 und 0,0683 Grm. H_2O; entsprechend 0,0407 Grm. C und 0,00758 Grm. H.

0,1137 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 758 Mm. 31,6 Ccm. N; entsprechend 0,03623 Grm. N.

2. 0,1202 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 763 Mm. 33,3 Ccm. N; entsprechend 0,038065 Grm. N.

		Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_2	24	27,27	27,20 %	—
H_4	4	4,54	5,09 „	—
O_2	32	36,38	35,84 „	—
N_2	28	31,81	31,87 „	31,66 %
M	88	100,00	100,00 %	— .

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 17,876 Grm. Wasser durch aufgelöstes Diformylhydrazin.

A = angewandte Substanz,
E = Gefrierpunkt des Wassers,
E′ = Gefrierpunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression,
D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Wasser berechnete Depression,
M = Molekulargewicht.

	A	E	E′	C	D	M
I.	0,2331	3,925	3,620	0,305	0,2339	80,8
	0,2331	3,925	3,620	0 305	0,2339	80,8
II.	0,5277	3,925	3,265	0,660	0,22357	84,58
	0,5277	3,925	3,260	0,665	0,22527	83,89.

Berechnet M = 88.

Diformylhydrazin löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Heisses Anilin und Essigsäureanhydrid lösen es ebenfalls und scheiden es beim Erkalten

wieder unverändert aus. (XV.) Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Schmelzp. 159°—160°.

Diformylhydrazin wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es in Ameisensäure und Hydrazinsulfat.

Wir haben untersucht, ob dieser Körper, welcher den doppelten Aldehyd des Diamids darstellt, noch irgend welchen Aldehydcharakter zeigt.

Es regenerirt weder die Farbe einer durch Schwefligesäure entfärbten Fuchsinlösung, noch verbindet es sich mit prim. Natriumsulfit.

In Phenylhydrazin (2 Mol.) löst sich Diformylhydrazin (1 Mol.) beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten das zuerst von Just[1]) aus Formamid und Phenylhydrazin dargestellte symm. Formylphenylhydrazin $C_6H_5NHNH.HCO$ in gelblichen Blättchen abscheidet.

0,0914 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 755 Mm. 16,6 Ccm. N; entsprechend 0,1877 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_8N_2O$:			Gefunden:
N_2	28	20,29 N	20,54 % N.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers in Phenol als Lösungsmittel wurde ausgeführt.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 35,1216 Grm. Phenol durch aufgelöstes symmetrisches Formylphenylhydrazin.

A = angewandte Substanz,
E = Gefrierpunkt des Phenols,
E' = Gefrierpunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression,
D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Phenol berechnete Depression,
M = Molekulargewicht.

A	E	E'	C	D	M
0,4966	5,32	4,33	0,99	0,677	108
1,1539	5,32	3,05	2,27	0,690	110.

Berechnet M = 136.

[1]) Ber. 19, 1201.

Lässt man die Reaction dagegen weiter gehen, indem man das Produkt aus Phenylhydrazin und Diformylhydrazin auf 160° — 170° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt Benzol, welches über Natrium destillirt in Anilin übergeführt wurde. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen von Ammoniak und Stickstoff. Die Hauptmenge der Substanz bleibt als braune Schmiere zurück.

Acethydrazid, $CH_3.CO.NH:NH_2$.

Aequimolekulare Mengen von Essigester und Hydrazinhydrat werden im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Das Produkt erstarrt alsbald im Exsiccator zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0,1775 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2094 Grm. CO_2 und 0,1319 Grm. H_2O; entsprechend 0,0571 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

0,3309 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 752 Mm. 106,2 Ccm. N; entspr. 0,1258 Grm. N.

	Berechnet für $CH_3CONHNH_2$:		Gefunden:
C_2	24	32,43	32,17 %
H_6	6	8,10	8,26 „
N_2	28	37,83	37,83 „
O	16	—	—
M	74	100,00	100,00 %.

Acethydrazid bildet zu Blättern vereinigte farblose Nädelchen vom Schmelzp. 62°. Es ist hygroskopisch, zerfliesst mit Wasser (im Gegensatz zu Glycolhydrazid $CH_2(OH).CONHNH_2$[1]), ist auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich, etwas schwieriger in Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Alkalien oder Säuren wird die Verbindung leicht in die Componenten gespalten. Die Substanz ist nicht unzersetzt destillirbar. Wahrscheinlich entsteht bei letzterem Process, analog dem Zerfall des Benzhydrazids[2]), durch Erhitzen Diacetylhydrazin, $CH_3.CO.NH.NH.COCH_3$. Acethydrazid reducirt Fehling'sche Lösung lebhaft in der Wärme.

Acetylbenzalhydrazin, $CH_3.CONHN:CHC_6H_5$, entsteht durch Schütteln von Acetylhydrazin mit einem Molekül Benzaldehyd in wässriger Lösung. Die abgesaugte Masse wird

[1]) Siehe die V. Abhandlung über Azide und Hydrazide organischer Säuren.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 299.

mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,2118 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5153 Grm. CO_2 und 0,1200 Grm. H_2O; entsprechend 0,1405 Grm. C und 0,0133 Grm. H.

0,1115 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 752 Mm. 16,4 Ccm. N; entsprechend 0,01943 Grm. N.

		Berechnet für $CH_3CONHN:CHC_6H_5$:	Gefunden:
C_9	108	66,67	66,35 %
H_{10}	10	6,17	6,29 „
N_2	28	17,28	17,34 „
O	16	9,88	10,02 „
M	162	100,00	100,00 %.

Acetylbenzalhydrazin bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 134°, welche im Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Cyanacethydrazid, $N:C.CH_2CON.NH_2$

wurde von von Rothenburg[1]) aus Hydrazinhydrat und Cyanessigester im hiesigen Institut neuerdings dargestellt und beschrieben. Das Hydrazin wirkt nicht auf die Cyangruppe ein.[2]) Von Rothenburg[1]) stellte folgende Verbindungen des Cyanacethydrazins dar:

Cyanacethydrazid, $NC.CH_2.CONHNH_2$. Prismen. Schmelzp. 114.5°—115°. Wird durch Alkalien zu Malonsäure, Ammoniak und Hydrazin verseift.

Cyanacetylacetylhydrazin, $NC.CH_2CONH.NH.COCH_3$. Aus Essiganhydrid und Cyanacethydrazid. Krystallwarzen. Schmelzp. 172°.

Cyanacetylbenzolsulfonylhydrazin,

$NC.CH_2.CONHNH.SO_2C_6H_5$.

Aus Cyanacethydrazid und Benzolsulfochlorid. Krystalle. Schmelzp. 176°.

Verbindungen des Cyanhydrazids mit Aldehyden und Ketokörpern.[1])

Cyanacetylbenzalhydrazin,

$NC.CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Krystalle. Schmelzp. 174,5°.

---

[1]) Ber. 27, 687.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 245.

Cyanacetylo-oxybenzalhydrazin,

$$NC.CH_2CONH.N:CHC_6H_4(OH).$$

Gelbliche Nädelchen. Schmelzp. 169°.

Cyanacetylacetonhydrazin,

$$NC.CH_2CONH.N:C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Nadeln. Schmelzp. 152°.

Cyanacetylhydrazinbrenztraubensäureester,

$$NC.CH_2.CO.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Körnige Krystalle. Schmelzp. 144°.

Cyanacetylhydrazinacetessigester,

$$NC.CH_2CONH.N:C\begin{matrix}CH_3\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Verfilzte Nadeln. Schmelzp. 98°.

Symm. Di-Cyanacetylhydrazin,

$$NC.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.C\equiv N.$$

Am besten aus Cyanacethydrazid und Jod. (XIa.) Körnig-krystallines Pulver. Schmelzp. 162°.

Malonhydrazid,

$$CH_2\begin{matrix}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{matrix}.$$

Gleiche Moleküle von Malonsäureester und Hydrazinhydrat wirken energisch in der Kälte auf einander ein. Das Gemisch erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse. In der Mutterlauge befindet sich noch viel unangegriffener Ester. Gute Ausbeute erhält man, wenn man den betreffenden Ester und das Hydrat im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 120° erhitzt. Das abgesaugte Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Hydrazinhydrat und Malonester lieferte in jedem Verhältniss immer nur das doppelte Hydrazid der Malonsäure. Die analoge Methode gilt für die Darstellung des Succinhydrazids.

0,1432 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1432 Grm. CO_2 und 0,0807 Grm. H_2O; entsprechend 0,039045 Grm. C und 0,008966 Grm. H.

0,0904 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 763 Mm. 33,8 Ccm. N; entsprechend 0,038239 Grm. N.

	Berechnet $C_3H_8N_4O_2$:		Gefunden:
C_3	36	27,27	27,27 %
H_8	8	6,06	6,26 „
N_4	46	42,42	42,31 „
O_2	32	24,25	24,16 „
M	122	100,00	100,00 %.

Nädelchen oder Blättchen aus verdünntem Alkohol, welche bei 152° schmelzen. Unlöslich in Aether. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol, reducirt Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Platinchlorid in der Kälte. Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung verhältnissmässig sehr beständig. Conc. Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken nur langsame Zersetzung. Aus verdünnter heisser Schwefelsäure kann die Verbindung unzersetzt umkrystallisirt werden.

Salzsaures Malonhydrazid,

$$CH_2\begin{cases}CO.NH.NH_2.HCl\\CO.NH.NH_2.HCl\end{cases}.$$

Löst man Malonhydrazid in wenig Wasser und fügt tropfenweise conc. Salzsäure hinzu, so fällt das salzsaure Salz krystallinisch aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet.

Weisse, filzige Nädelchen, welche bei 197° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen.

0,2191 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ ausgefällt 0,3074 Grm. AgCl; entsprechend 0,076 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_3H_{10}N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl_2	71	34,63	34,69 %.

Reines Natriummalonhydrazid herzustellen, gelang nicht wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in Alkohol.

Benzal-Malonylhydrazin,

$$CH_2\begin{cases}CONHN.CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\end{cases}.$$

Ein Molekül Malonhydrazid ergab, mit einem oder zwei Molekülen Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt, bei mehreren Versuchen stets dasselbe Produkt von obiger Formel. Die Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem

Alkohol gereinigt. Schwer lösliche winzige Nädelchen vom Schmelzp. 226°.

0,1324 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3207 Grm. CO_2 und 0,00651 Grm. H_2O; entsprechend 0,087463 Grm. C und 0,007233 Grm. H.

0,0863 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 749 Mm. 13,5 Ccm. N; entsprechend 0,015791 Grm. N.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_2$:			Gefunden:
C_{17}	204	66,23	66,06 %
H_{16}	16	5,19	5,46 „
N_4	56	18,18	18,30 „
O_2	32	10,40	10,18 „
M	308	100,00	100,00 %.

Paraoxybenzalmalonylhydrazin,

$$CH_2\begin{cases}CO.NH.N:CH.C_6H_4(OH)\\CO.NH.N:CH.C_6H_4(OH)\end{cases}.$$

Wird durch Zusammenschütteln der Componenten in wässriger Lösung hergestellt. Weisses krystallines Pulver vom Schmelzp. 163°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

0,1169 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2559 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O; entsprechend 0,0698 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,0873 Grm gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 772 Mm. 11,8 Ccm. N; entsprechend 0,01429 Grm. N.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_4$:			Gefunden:
C_{17}	204	60,00	59,71 %
H_{16}	16	4,71	5,22 „
N_4	56	16,47	16,37 „
O_4	64	18,82	18,70 „
M	340	100,00	100,00 %.

Cinnamylidenmalonylhydrazin,

$$CH_2\begin{cases}CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5\\CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5\end{cases}.$$

Wird analog dargestellt. Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol; wenig löslich in heissem absolutem Alkohol. Feines, weisses Pulver aus Alkohol. Schmelzp. 217°.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2634 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O; entsprechend 0,071836 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,0820 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 761 Mm. 11,2 Ccm. N; entsprechend 0,012637 Grm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4O_2$:		Gefunden:
C_{21}	252	70,00	69,81 %
H_{20}	20	5,55	5,93 „
N_4	56	15,56	15,41 „
O_2	32	8,89	8,85 „
M	360	100,00	100,00 %.

Durch Einwirkung von Acetessigester auf Malonhydrazid konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden.

Succinhydrazid, $\begin{matrix}CH_2CONHNH_2\\ |\\ CH_2CONHNH_2\end{matrix}$.

Succinhydrazid ist in absolutem Alkohol schwer, leichter in verdünntem löslich, dagegen in Aether unlöslich. Wasser löst es in jedem Verhältniss. Die aus verdünntem, absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet weisse, silberglänzende Blätter, deren Schmelzpunkt bei 167° liegt.

Im Uebrigen verhält sich der Körper ganz wie Malonhydrazid.

1. 0,1622 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 0,1935 Grm. CO_2 und 0,1018 Grm. H_2O; entsprechend 0,05277 Grm. C und 0,01131 Grm. H.

0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 762 Mm. 36,8 Ccm N; entsprechend 0,04159 Grm. N.

2. 0,1454 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1752 Grm. CO_2 und 0,0918 Grm. H_2O; entsprechend 0,0477 Grm. C und 0,0102 Grm. H.

3. 0,2244 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2680 Grm. CO_2 und 0,1409 Grm. H_2O; entsprechend 0,07309 Grm. C und 0,01565 Grm. H.

0,0820 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 25° 28,16 Ccm. N; entsprechend 0,031412 Grm. N.

		Berechnet für $C_4H_{10}N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_4	48	32,88	32,54	32,86	32,57 %
H_{10}	10	6,85	6,97	7,00	6,97 „
N_4	56	38,36	38,45	—	22,16 „
O_2	32	21,91	22,04	—	38,30 „
M	146	100,00	100,00	—	100,00 %.

Salzsaures Succinhydrazid, $\begin{matrix}CH_2CONHNH_2.HCl\\ |\\ CH_2CONHNH_2.HCl\end{matrix}$.

Wird wie salzsaures Malonhydrazid dargestellt, bildet kleine weisse Krystalle, welche bei 203° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen.

0,1976 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ ausgefällt, 0,2569 Grm. AgCl; entsprechend 0,0636 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_{12}N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl_2	71	32,42	32,19 %.

Natriumsuccinhydrazid konnte ebenfalls wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazids in Alkohol nicht rein dargestellt werden.

Verhalten von Succinhydrazid beim Erhitzen für sich. (XIa.) (XIc.)

Erhitzt man Succinhydrazid in einem trockenen Fractionierkölbchen im Oelbade, so beginnt etwas über dem Schmelzpunkte eine verhältnissmässig geringe Gasentwicklung.

Als Vorlauf sammelt sich Wasser, welches stark alkalisch reagirt und, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin liefert. (Schmelzp. 93°).

Es erfolgt also eine Hydrazin- und Wasserabspaltung. Ammoniakgas und Stickstoff entwickeln sich nur in geringerer Menge. Bei 215° wird die Schmelze nach und nach fest. Das noch stickstoffhaltige Produkt ist gummiartig und quillt beim Kochen mit Wasser und Alkohol auf, ohne sich zu lösen. Es gelang nicht, durch Analysen für den so erhaltenen Körper eine bestimmte Formel aufzustellen.

Dibenzalsuccinylhydrazin, $\begin{matrix} CH_2 . CO . NH . N : CH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . CO . NH . N : CH . C_6H_5 \end{matrix}$.

Wird analog der Malonylverbindung dargestellt. Perlmutterglänzende Blätter, welche leichter löslich in Alkohol als die entsprechende Malonylverbindung sind.

1. 0,1547 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3765 Grm. CO_2 und 0,0805 Grm. H_2O; entsprechend 0,1026 Grm. C und 0,0089 Grm. H.
0,1228 Grm. gaben bei 8,5° und 751 Mm. 17,9 Ccm. N.

2. 0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3068 Grm. CO_2 und 0,0716 Grm. H_2O; entsprechend 0,083679 Grm. C und 0,007955 Grm. H.
0,1136 Grm. gaben bei 11,5° und 770 Mm. 16,6 Ccm. N; entsprechend 0,0200 Grm.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{18}	216	67,08 C	67,36 C	66,38 % C
H_{18}	18	5,59 H	6,40 H	5,79 „ H
O_2	32	9,94 O	8,63 O	10,47 „ O
N_4	56	17,39 N	17,61 N	17,36 „ N
M	322	100,00	100,00	100,00 %.

Paraoxybenzalsuccinylhydrazin,

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . NH . N : CH . C_6H_4(OH) \\ | \\ CH_2 . CO . NH . N : CH . C_6H_4(OH) \end{matrix}$$

Wird wie die Malonylverbindung hergestellt. Weisses krystallines Pulver vom Schmelzp. 216°. Leicht löslich in absolutem Alkohol.

0,1032 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2299 Grm. CO_2 und 0,0498 Grm. H_2O; entsprechend 0,0627 Grm. C und 0,00533 Grm. H.

0,1004 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 743 Mm. 13,6 Ccm. N; entsprechend 0,01592 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_4$:			Gefunden:
C_{18}	216	61,02	60,76 %
H_{18}	18	5,08	5,36 „
N_4	56	15,82	15,86 „
O_4	64	18,08	18,02 „
M	354	100,00	100,00 %

Cinnamylidensuccinylhydrazin,

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . NH . N : CH . CH : CH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . CO . NH . N : CH . CH : CH . C_6H_5 \end{matrix}$$

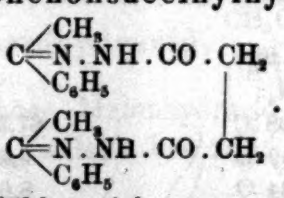
Wird wie die Malonylverbindung erhalten. Feines weisses Pulver aus heissem absolutem Alkohol, worin der Körper fast unlöslich ist, vom Schmelzp. 239°. Ebenfalls unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol.

0,0987 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2545 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O; entsprechend 0,0694 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,0949 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 756 Mm. 12,5 Ccm. N; entsprechend 0,01414 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$:			Gefunden:
C_{22}	264	70,59	70,33 %
H_{22}	22	5,88	6,02 „
N_4	56	14,97	14,90 „
O_2	32	8,56	8,75 „
M	384	100,00	100,00 %.

Acetophenonsuccinylhydrazin,



Dieser Körper bildet sich, wenn man die äquivalenten Mengen Succinhydrazid und Acetophenon, in Wasser suspen-

dirt und bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken lässt. Das Produkt scheidet sich nach einiger Zeit in weissen Flocken aus; es ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Weisses Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 238° liegt.

0,1084 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 761 Mm. 14,8 Ccm. N; entsprechend 0,017514 Grm N.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$:		Gefunden:
N_4	56	16,00	16,16 %.

Acetessigester gab beim Erhitzen mit Succinhydrazid kein einheitliches Produkt.

Verhalten von Succinhydrazid gegen salpetrige Säure.

Die Hydrazide zweibasischer Säuren geben bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure nur selten Azide.[1]) Es entwickelt sich Stickstoff und es entstehen anhydridartige Körper, welche als symm. secund. Hydrazine aufgefasst werden können.

So entsteht aus Succinhydrazid und salpetriger Säure ein Körper, dessen einfachster Zusammensetzung entweder die Formel

$$\begin{matrix} CH_2CONH \\ | \\ CH_2CONH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2CONH-NHCOCH_2 \\ | \\ CH_2CONH-NHCOCH_2 \end{matrix}$$ entspricht.

1 Mol. Succinhydrazid wird in wenig Wasser gelöst und mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt. Bringt man hierzu die berechnete Menge Eisessig, so tritt eine äusserst stürmische Stickstoffentwickelung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus. Derselbe ist leicht löslich in Natronlauge, etwas schwerer in Ammoniak, löslich in verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in Eisessig. Alkalien spalten nur schwierig Hydrazin ab, während beim Kochen mit Säuren letzteres entsteht.

Da sich der Körper durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, so gab die Analyse keine genau übereinstimmenden Resultate. Die erhaltenen Zahlen stimmen aber annähernd auf die Formel: $C_4H_6N_2O_2$.

Löst man die Substanz in Natronlauge, giebt Essigsäure zu bis zur sauren Reaction und fällt dann mit Silberlösung, so erhält man ein weisses Silbersalz, das sich an der Luft leicht zersetzt.

[1]) Ich habe neuerdings fast alle fetten Säureazide isoliren können. Es wird darüber besonders berichtet werden. Curtius.

Oxalhydrazid, $\begin{matrix} CO.NH.NH_2 \\ | \\ CO.NH.NH_2 \end{matrix}$.

Oxalhydrazid entsteht bei der Einwirkung von zwei Molekülen Hydrazinhydrat auf ein Molekül Oxalsäureester. Es findet sofort eine stürmische Reaction statt, welche man am besten durch Zusatz von etwas Alkohol mässigt. Die Oxalverbindung scheidet sich als feste, weisse, krystallinische Masse aus, welche in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich ist, als Succin- und Malonhydrazid, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist, ebenso auch in Aether, Chloroform und Benzol. Aus heissem Wasser krystallisirt Oxalhydrazid je nach der Menge des Lösungsmittels in zolllangen, dicken Nadeln, welche bei 235° unter Braunfärbung sich zersetzen.

Oxalhydrazid reducirt Fehling's Lösung oder ammoniakalische Silberlösung weniger lebhaft wie Succin- oder Malonhydrazid. Gegen Alkalien und Säuren verhält es sich wie jene.

1. 0,1714 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1256 Grm. CO_2 und 0,0819 Grm. H_2O; entsprechend 0,0343 Grm. C und 0,0091 Grm. H.

0,1086 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 762 Mm. 45,8 Ccm. N; entsprechend 0,051758 Grm. N.

2. 0,1913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1425 Grm. CO_2 und 0,0874 Grm. H_2O; entsprechend 0,03886 Grm. C und 0,0097 Grm. H.

0,1600 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 66,0 Ccm. N bei 16° und 775 Mm. N; entsprechend 0,07643 Grm. N.

		Berechnet für $C_2H_6N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_2	24	20,34	20,01	20,31 %
H_6	6	5,08	5,31	5,07 „
N_4	56	47,46	47,66	47,77 „
O_2	32	27,12	27,02	26,85 „
M	118	100,00	100,00	100,00 %.

Salzsaures Oxalhydrazid, $\begin{matrix} CO.NH.NH_2.HCl \\ | \\ CO.NH.NH_2.HCl \end{matrix}$.

Giebt man zu fein zerriebenem, mit Wasser angerührtem Oxalhydrazid tropfenweise conc. Salzsäure bis zu geringem Ueberschusse, so erhält man das Salz als weisses, krystallinisches Pulver.

Man filtrirt, wäscht mit absolutem Alkohol und Aether aus und trocknet im Exsiccator über Kali.

0,2056 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt, 0,3121 Grm. AgCl; entsprechend 0,0772 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_2H_8N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl_4	71	37,17	37,55 % .

Verhalten von Oxalhydrazid gegen salpetrige Säure und Quecksilberoxyd. (XLII.)

Mischt man zwei Moleküle Natriumnitrit mit einem Molekül Oxalhydrazid in wässeriger Lösung und fügt zwei Moleküle Eisessig hinzu, so findet spontan eine heftige Gasentwickelung statt.[1]) Es scheidet sich ein weisses Pulver aus, das in Alkohol unlöslich, dagegen löslich in heissem Wasser ist.

Denselben Körper erhält man, wenn man Quecksilberoxyd auf in Wasser suspendirtes Oxalhydrazid so lange reagiren lässt, bis nach längerem Stehen sich keine Gasblasen mehr entwickeln. In der Reactionsmasse befindet sich ein organisches Quecksilbersalz. Zerlegt man dieses mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein weisser Körper aus, welcher mit dem aus salpetriger Säure und Oxalhydrazid erhaltenen identisch zu sein scheint.

Leider war es nicht möglich, vollkommen reine Substanz zu erhalten. Die Analyse der nach beiden Methoden erhaltenen Körper stimmte annähernd auf die Formel:

$$\begin{matrix} CO.NH \\ | \quad | \\ CO.NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CO-NH-NH-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO-NH-NH-CO \end{matrix}.$$

Dibenzaloxalhydrazin, $\begin{matrix} CO.NH.N:CH.C_6H_5 \\ | \\ CO.NH.N:CH.C_6H_5 \end{matrix}$,

entsteht beim Schütteln von Oxalhydrazid (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) in wässeriger Lösung. Er bildet weisse Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen, ist unlöslich in Wasser und ausserordentlich schwer löslich in Alkohol.

0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2810 Grm. CO_2 und 0,0572 Grm. H_2O; entsprechend 0,07663 Grm. C und 0,006355 Grm. H.

0,1422 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 Mm. und 22° 24,4 Ccm. N; entsprechend 0,02749 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
C_{16}	192	65,30	65,05 %
H_{14}	14	4,76	5,39 „
N_4	56	19,05	19,33 „
O_2	32	10,89	10,23 „
M	294	100,00	100,00 %.

[1]) Siehe die Anmerkung S. 193.

P-Oxybenzaloxalhydrazin, $\begin{matrix} CO\,.\,NH\,.\,N:CH\,.\,C_6H_4(OH) \\ | \\ O\,.\,NH\,.\,C\,N:CH\,.\,C_6H_4(OH) \end{matrix}$.

Dieser Körper entsteht in derselben Weise wie der vorige. Bemerkenswerth ist auch hier die geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt der conc. Schwefelsäure.

0,1160 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2505 Grm. CO_2 und 0,0480 Grm. H_2O; entsprechend 0,068318 Grm. C und 0,00533 Grm. H.

0,1046 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 747 Mm. 15,6 Ccm. N; entsprechend 0,0183 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_4$:		Gefunden:
C_{16}	192	58,90	58,89 %
H_{14}	14	4,29	4,60 „
N_4	56	17,18	17,50 „
O_4	64	19,63	19,01 „
M	326	100,00	100,00 %.

Cinnamylidenoxalhydrazin, $\begin{matrix} CO\,.\,NH\,.\,N:CH\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,.\,NH\,.\,N:CH\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$.

Entsteht den betreffenden Verbindungen des Succin- und Malonhydrazids ganz analog; es verhält sich gegen Lösungsmittel noch indifferenter als jene. Nach achttägigem Extrahiren mit absolutem Alkohol hatten sich nur verschwindend kleine Mengen gelöst. Auch siedender Eisessig löst nur Spuren dieses Körpers, welcher noch nicht bei der Siedetemperatur der conc. Schwefelsäure schmilzt.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2711 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O; entsprechend 0,073936 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,1006 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 756 Mm. 13,7 Ccm. N; entsprechend 0,016249 Grm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	69,36	69,16 %
H_{18}	18	5,20	5,71 „
N_4	56	16,19	16,15 „
O_2	32	9,25	8,98 „
M	346	100,00	100,00 %.

Kiel, im März 1892.

Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs.

Antwort an Herrn V. Meyer;

von

M. Fileti.

Die Hrn. V. Meyer und Harris glauben auf Grund ihrer Untersuchungen[1]), die ich sogleich besprechen werde, dass Calomel im Dampfzustande vollständig in $Hg + HgCl_2$ zersetzt sei, dass daher die Dampfdichtebestimmung nicht als Argument zu Gunsten der einfachen Formel HgCl angeführt werden kann. Da, wie Verf. sagen, Verbindungen einwerthigen Quecksilbers sonst niemals beobachtet sind, schreiben sie dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 zu, welche der Zweiwerthigkeit des Quecksilbers Rechnung trägt.

Der Veröffentlichung dieser Untersuchung zufolge, berichtete ich kurz im Bd. 50, S. 222 dieses Journals über die von mir im Jahre 1881[2]) über das Molekulargewicht des Calomels ausgeführten Versuche. Ich hatte damals constatirt, dass dieser Körper in einer Atmosphäre von Quecksilberchlorid verdampft, nicht dissociirt wird, da er ein vergoldetes von kaltem Wasser durchströmtes Kupferrohr nicht zu amalgamiren vermag; als ich dann die Dampfdichte nach der Meyer'schen Methode in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf bestimmte, fand ich dieselbe der Formel HgCl entsprechend.

Nun spricht V. Meyer[3]) zur Antwort auf meine oben citirte Notiz die Ueberzeugung aus, dass, wenn Gold bei Gegenwart eines Sublimatüberschusses nicht amalgamirt wird, dies nicht beweise, dass in jenem Dampf kein freies Quecksilber enthalten sei, da, wie er sagt, Quecksilber und überschüssiges Sublimat, indem sie in Berührung mit der abgekühlten Röhre kommen, sich wieder zu Calomel umsetzen.

Der Einwand würde sehr wichtig sein, wenn jener Dampf sich nach und nach abkühlte und stufenweise alle Temperaturstadien durchliefe, in welchen Quecksilber und Quecksilber-

[1]) Ber. 27, 1482.
[2]) Gazz. chim. 11, 341.
[3]) Ber. 27, 3143.

chlorid sich leicht umsetzen; in meinem Apparat aber, der identisch mit demjenigen ist, den schon Debray[1]) zum Beweis der Dissociation von Calomel angewandt hat, sind die Bedingungen des Deville'schen Apparates mit warmen und kalten Röhren genau wiederholt, da der Dampf, welcher in direkter Berührung mit dem metallischen Rohr steht, plötzlich auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird. Gewiss konnte ein solcher Apparat nicht dienen, die Dissociation jener Körper zu beweisen, deren Componenten sich in der Kälte gleich und vollständig wieder verbinden, er sollte doch eine eventuelle Dissociation des Calomels bei Gegenwart eines Sublimatüberschusses zeigen, da die Vereinigung des Quecksilbers mit Quecksilberchlorid (wenn auch letzteres sich im Ueberschuss findet) bei gewöhnlicher Temperatur nur partiell und schwierig, besonders wenn die Körper in trockenem Zustande sind, stattfindet. Ferner ist zu bemerken, dass es sich hier, nach Meyer, nicht um eine geringe Dissociation, mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure oder des Kohlenoxyds vergleichbar, und daher um eine kleine Menge Quecksilber bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid handelt, sondern um eine vollständige Zersetzung in Quecksilber und Sublimat; ich zweifle nicht, dass wenn im Dampf jene grosse Quantität von freiem Quecksilber, welche Meyer annimmt, enthalten wäre, mindestens ein Theil derselben auf kaltes Gold sich absetzen und letzteres amalgamiren würde.

Meyer versuchte experimentell zu beweisen, dass Quecksilberdampf, bei Gegenwart eine Sublimatüberschusses, seine Fähigkeit verliert, kaltes Gold zu amalgamiren; er liess eine Mischung von 0,02 Grm. metallischem Quecksilber und 0,06 Grm. Quecksilberchlorid verdampfen und führte in jenen Dampf die vergoldete, von kaltem Wasser durchströmte Röhre ein. Das Gold wurde nicht amalgamirt, woraus Meyer folgenden Schluss zog: „Wenn selbst frei angewandtes Quecksilber bei Gegenwart von überschüssigem Sublimatdampf das Gold nicht angreift, so ist dies von dem aus dem Calomel abgeschiedenen Quecksilber natürlich ebenso wenig zu erwarten".

Beim ersten Blick kann dieser Versuch als entscheidend

---

[1]) Compt. rend. 83, 330.

erscheinen, er verliert aber jeden Werth, wenn man bedenkt, dass durch Erwärmen von Quecksilber mit Quecksilberchlorid Calomel erhalten wird, und daher das Erwärmen von 0,02 Grm. Quecksilber mit 0,06 Grm. Quecksilberchlorid gleich ist dem Erwärmen von 0,0471 Grm. Calomel mit 0,0329 Grm. Sublimat. Ich hatte auf 1 Thl. des Ersteren ca. 2 Thl. von dem Zweiten angewandt, sodass Meyer anstatt zu beweisen, dass Quecksilber bei Gegenwart von Sublimatdampf kaltes Gold nicht amalgamirt, meinen Versuch in anderer Weise wiederholte, denselben bestätigte und bewies, dass unter jenen Bedingungen Calomel-, und nicht Quecksilberdampf, das Gold nicht angreift.

Meyer glaubt, dass es auch mit Hülfe einer grösseren Menge Sublimat, als die von mir angewandte war, schwer sein würde, die Dissociation aufzuheben. Meiner Meinung nach muss a priori angenommen werden, dass, sowohl in der Meyer'schen Hypothese, dass die Dissociation eine vollständige sei, als in dem Fall, dass sie eine partielle sei, die Gegenwart eines Ueberschusses von dem einen der Zersetzungsprodukte die Dissociation mindestens, wenn auch in sehr geringem Grade, beschränken wird; das ergiebt sich aus den Gleichgewichtsgleichungen solcher Systeme und ist durch zahlreiche Erfahrungen bestätigt, wie z. B. durch die von Isambert über Ammoniumsulfhydrat, Ammoniumcyanid und Phosphoniumbromid, die von Wurtz über Phosphorpentachlorid und die von Pullinger und Gardner über Chlorammonium. Nun verlangt die Formel Hg_2Cl_2 die Dampfdichte 16,28, die Formel HgCl und die Mischung Hg + $HgCl_2$ verlangen 8,14; Mitscherlich, Deville und Troost, Rieth haben 8,35, 8,21, 8,23, Meyer und Harris 8,15 und 8,17 gefunden; ich bin, bei Gegenwart von ca. 2 Vol. Sublimatdampf, zu demselben Resultate gekommen, da ich als Mittel zweier übereinstimmender Versuche 8,15 erhalten habe, während ich, wenn die Formel Hg_2Cl_2 wäre, und Quecksilberchlorid, wie man annehmen darf, einen gewissen Einfluss auf die Dissociation geübt hätte, einen Werth erhalten haben würde, welcher zwischen 8,14 und 16,28 liegen sollte.

Man kann mit Recht einwenden, dass 2 Vol. Sublimatdampf nicht einen grossen Ueberschuss darstellen; wenn aber auch eine solche Menge nicht ausreicht, die Dissociation auf-

zuheben, so soll sie doch einen merklichen Einfluss auf diese ausüben[1]).

Natürlich müssen Meyer und Harris, um dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 (Dampfdichte = 16,28) zuzuschreiben, annehmen, dass der Dampf dieses Körpers vollständig in $Hg + HgCl_2$ (Dampfdichte = 8,14) dissociirt sei.

Odling vermuthete, bewies aber nicht, dass die Dissociation eine vollständige sei. Debray dagegen zeigte[2]), dass eine solche Hypothese keinen Grund hat und dass Calomel bei 440° eine kleine Zersetzung erleidet, welche immer partiell bleibt, wenn man den Dampf (im Platinrohr) ziemlich lange bei jener Temperatur erhält.

Zu demselben Schluss war früher Marignac[3]) gekommen durch Messung der latenten Verdampfungswärme des Calomels. Er arbeitete oberhalb 420°, und obwohl, wegen der getroffenen Schwierigkeiten, die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Zahlen nicht untereinander übereinstimmten, so liegen sie doch sehr weit von denen, die man, wenn die Dissociation eine vollständige oder sehr grosse wäre, erhalten sollte; Marignac schloss daraus, dass diese Zersetzung bei dieser Temperatur eine sehr begrenzte sein müsse.

Die von Meyer und Harris angeführten Versuche, um den Umfang des Zerfallens von Calomel zu beurtheilen, beziehen sich auf das chemische Verhalten seines Dampfes und auf seine Diffusionsweise.

---

[1]) Bei meinen Versuchen wurden Calomel und Sublimat in demselben Rohrchen gewogen, welches ich in den Apparat zur Dampfdichtebestimmung einführte. Man kann nicht annehmen, wie Meyer zu zweifeln scheint, dass während der kurzen Zeit, welche die Operation dauert (2 oder 3 Minuten), die Dämpfe sich mit der ganzen in der Birne enthaltenen Luft mischen. Eine Diffusion findet gewiss statt, doch auch mit den viel leichteren Dämpfen ist sie nicht so rasch, sonst würde die Substanz sich auf den kalten Theilen des Apparates condensiren, und die vortreffliche Meyer'sche Methode hätte nicht jene Gunst erlangen können, mit welcher sie verdienter Weise aufgenommen und angewendet wurde. Uebrigens wenn der Dampf sich mit der in der Birne enthaltenen Luft vermischt hätte, so würde ich das nach dem Erkalten des Apparates bemerkt haben.

[2]) Compt. rend. **83**, 332.

[3]) Arch. des sciences physiques et naturelles **33**, 191.

Betreffs des chemischen Verhaltens haben Verf. die Einwirkung von Calomeldampf auf Kalihydrat studirt. Sie erwärmten Calomel auf 240° — 260° und führten in den Dampf desselben ein Stückchen Aetzkali ein, welches zuvor auf dieselbe Temperatur erhitzt worden war; das Kali bedeckte sich sofort mit einer Kruste von gelbrothem Quecksilberoxyd, woraus die Autoren folgerten, dass jener Dampf Quecksilberchlorid und nicht Calomel enthielte; denn, wenn auch nur eine geringe Menge vom letzterem vorhanden gewesen wäre, so hätte die dunkle Farbe des gebildeten Quecksilberoxyduls die gelbrothe des Quecksilberoxyds verdecken oder in ihrer Reinheit beeinträchtigen müssen.

Man konnte doch behaupten, dass zunächst Hg_2O sich bildete, und dieses durch Erhitzen in HgO überginge. Um diesen Einwand zu prüfen, überzogen Meyer und Harris etwas an einem Glasstab befestigtes Kali bei gewöhnlicher Temperatur mit schwarzem Hg_2O und führten dies in ein leeres, auf 240°—260° erhitztes Reagensrohr ein: die Farbe war anfangs unverändert und erst nach 15—25 Secunden wurde dieselbe durch Zerfall des Quecksilberoxyduls in Hg + HgO gelb. Da nun bei dem ersten Versuche die Gelbfärbung sofort, und nicht erst nach 15—25 Secunden eintrat, so schlossen die Autoren, dass das gelbe Quecksilberoxyd nicht aus zuvor entstandenem Quecksilberoxydul gebildet worden ist, sondern dass es das directe Produkt der Zersetzung von Calomeldampf durch Kali darstellt.

Diese Schlussfolgerung scheint mir nicht richtig; weil bei dem ersten Versuche Kali auf 240°—260° erhitzt worden war, bevor es in Calomeldampf eingeführt wurde, und bei dem Controlversuch Kalihydrat und Quecksilberoxydul gewöhnliche Temperatur hatten, als sie in das leere, auf 240°—260° erhitzte Reagensrohr eingeführt wurden, so dürften die 15—25 Secunden, welche zur Gelbfärbung erforderlich sind, die nöthige Zeit darstellen, um die Oberfläche des Kalistückchens und des Quecksilberoxyduls auf die Temperatur von 240° — 260° zu erhitzen, bei welcher die Reaction bei dem ersten Versuche stattfand. Mit anderen Worten: in dem ersten Fall entstand Quecksilberoxyd sofort aus auf 260° erhitzten Körpern, und im zweiten aus den kalten Körpern nach wenigen Secunden;

nun glaube ich, dass ein Unterschied von wenigen Secunden bei dem Auftreten der Reaction bei zwei unter verschiedenen Anfangstemperaturbedingungen ausgeführten Versuchen nicht den von Meyer und Harris gezogenen Schluss rechtfertigt, da das Quecksilberoxyd, welches durch Einwirkung von Kali auf den Calomeldampf erhalten wird, auch das Zersetzungsprodukt des nur während eines Augenblicks entstandenen Quecksilberoxyduls darstellen könnte. Quecksilberoxydul ist so wenig beständig, dass es schon bei 100° sich zu zersetzen anfängt und in gelbes Quecksilberoxyd übergeht[1]); gewiss kann man es nicht, auch nur während einiger Secunden, bei einer Reaction erhalten, welche gegen 260° stattfindet.

Die Diffusion des Calomeldampfes wurde von Meyer und Harris auf zweierlei Weise ausgeführt. Bei dem einen Versuch arbeiteten sie ohne Diaphragma; sie erhitzten nämlich Calomel in einem Destillirkolben $^1/_2$ Stunde lang auf 420° bei einem Druck von 33 mm und beobachteten, dass der obere Theil des Apparates sich mit einer Schicht von metallischem Quecksilber bedeckte und Quecksilberchlorid entstand. Meiner Meinung nach ist dieser Versuch gar nicht entscheidend, um die Dissociation und noch weniger den Grad derselben zu zeigen, da Debray bewiesen hat[2]), dass Calomel bei 440° das Glas stark angreift, indem sich das Chlorid des alkalischen Metalles bildet, und Quecksilber frei gemacht wird.

Den andern Diffusionsversuch haben Meyer und Harris ausgeführt, indem sie Calomel in eine Thonzelle brachten und letztere, in ein weiteres Glasrohr eingeschlossen, in einem Metallbade auf ca. 465° erhitzten: nach ca. 5 Minuten fanden sie in dem oberen kalten Theile des äusseren Rohres eine dichte Masse von metallischem Quecksilber abgeschieden, während im Innern der Thonzelle neben unverändertem Calomel eine beträchtliche Menge von Quecksilberchlorid enthalten war.

Meines Erachtens beweist dieser Versuch einfach nur die schon bekannte, nie in Zweifel gezogene Thatsache, dass Calomel im Dampfzustande eine Dissociation erleidet, doch aus den mehr oder weniger beträchtlichen Mengen des entstandenen

---

[1]) Barfoed, dies. Journ. [2] (1888) 38, 471.
[2]) Compt. rend. 83, 332.

Quecksilbers und Sublimates ist man nicht berechtigt den Grad dieser Dissociation zu beurtheilen. Wenn man nämlich, nachdem das Gleichgewicht zwischen dem nicht dissociirten Theil und den Dissociationsprodukten eingetreten ist, eins von diesen letzteren, z. B. das Quecksilber entweder durch Diffusion oder durch irgend ein anderes Mittel entzieht, so fängt die Dissociation wieder an und hört nur auf, wenn ein neuer Gleichgewichtszustand eintritt; entzieht man nun wieder Quecksilber, so zersetzt sich eine neue Menge Calomel, und auf diese Weise vermag letzteres sich vollständig bei einer Temperatur zu zersetzen, bei der seine Dissociationsspannung eine sehr geringe sein kann. Deville macht diese Vorstellung sehr deutlich mit folgenden Worten[1]): La diffusion ne peut donner jamais que la preuve d'une séparation et ne peut rien prouver, quant à la quantité de matière decomposée dans un mélange où la dissociation commence à s'effectuer. En effet quelle que soit cette proportion des matières combinées aux éléments separés dans un melange, l'appareil de diffusion amènera toujours une décomposition complète.

Aus dem Gesagten kann man Folgendes schliessen:

1. Aus den Versuchen von Meyer und Harris ergiebt sich nicht, dass die Dissociation des Calomels eine vollständige sei, und die bekannten Thatsachen führen uns vielmehr dazu, eine partielle Dissociation anzunehmen; daher, wenn auch solche Dissociation eine grosse oder kleine sein mag, kann Calomel nicht die Formel Hg_2Cl_2 besitzen, da seine Dampfdichte der theoretischen 8,14 entspricht und nicht zwischen letzterer Zahl und 16,28 liegt.

2. Weder experimentelle Thatsachen, noch unwidersprechliche Argumente wurden von Meyer erbracht, um den Beweis zu geben, dass Sublimatdampf die Dissociation des Calomels nicht hindert oder nicht beschränkt, dagegen führen uns die theoretischen Anschauungen, die Analogien und der Versuch zu der Annahme, dass unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, die Dissociation entweder gar keine oder eine unmerkliche ist; die unter solchen Bedingungen bestimmte

[1]) Leçons sur la dissociation, S. 366.

Dampfdichte führt zu der Formel HgCl, welche wie Ostwald[1]) im Referat über die Abhandlung von Meyer und Harris neulich mit Recht bemerkt hat, der durch die Versuche von Nernst und Goodwin ausser Zweifel gesetzten Einwerthigkeit des Mercuroiones Rechnung trägt.

Turin, Universitätslaboratorium, Januar 1895.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLVIII. Alb. Edinger: Zur Kenntniss des Jodisochinolins.

Wie durch eine ganze Reihe von Arbeiten aus dem hiesigen Universitätslaboratorium sich ergeben hat, ist das von Hoogewerf und van Dorp entdeckte Isochinolin als ein in mancher Beziehung reactionsfähige und für die Theorie der Constitution der China-Alkaloïde interessanter Körper anzusprechen.

Nachdem ich früher bereits die Natur der additionellen Abkömmlinge untersucht hatte[2]) und später mit E. Bossung[3]) das erste Bromsubstitutionsprodukt dargestellt hatte, schien es von Interesse, auch die Jodverbindungen des Isochinolins herzustellen.

Man hat hier ebenso wie bei der Bromirung zu unterscheiden: zwischen Additionsprodukten und zwischen Substitutionsprodukten. Die Natur dieser Körper lässt sich leicht erkennen, wenn man die Einwirkung von schwefliger Säure auf dieselben beobachtet.

Es geben nämlich die Additionsprodukte die jodwasserstoffsauren Salze der ursprünglichen Verbindungen, während substituirtes Jod in keinerlei Weise von schwefliger Säure beeinflusst wird. Lässt man Jod in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Isochinolin einwirken, so resultirt ein stahlblauer Körper vom

---

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. **15**, 500.

[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 491. [3]) Das. **43**, 190.

Schmelzp. 130°. Derselbe repräsentirt ein vierfach jodirtes addirtes Isochinolin von der Zusammensetzung $C_9H_7J_4N$. Lässt man dagegen Jod in der Wärme und in Gegenwart eines Halogenüberträgers auf die Base längere Zeit einwirken, so entstehen Körper, welchen sowohl der Charakter von Additionsprodukten wie Substitutionsprodukten gleichzeitig zukommt. Durch Einwirkung von in Wasser suspendirter schwefliger Säure geht das vierfach addirte Jodisochinolin leicht in jodwasserstoffsaures Isochinolin über. Hingegen entsteht aus den addirten und gleichzeitig substituirten Körpern das jodwasserstoffsaure Salz des Substitutionsproduktes. In unserem Falle bildet sich hauptsächlich beim Jodiren in Gegenwart eines Halogenüberträgers ein zweifach addirtes, einfach substituirtes Produkt: Monojodisochinolinbijodid $C_9H_6JNJ_2$ vom Schmelzp. 101°. Dieser Körper geht nun beim Behandeln mit wässeriger schwefliger Säure in reines jodwasserstoffsaures Monojodisochinolin über (Schmelzp. 173°—174°). Aus diesem wird das freie Monojodisochinolin durch Destillation oder Ausschütteln mit heisser Natronlauge gewonnen (Schmelzp. 99°). In dieser Verbindung steht das Jod im Pyridinkern, denn durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in genau neutraler Lösung resultirte als Endprodukt Phtalsäureanhydrid (Schmelzp. 128°).

Specieller Theil.

Einwirkung von Jod auf Isochinolin in Schwefelkohlenstofflösung.

Löst man etwas mehr als die 4fache berechnete Menge Jodes (für 1 Mol. Isochinolin) in Schwefelkohlenstoff auf und einen Theil Isochinolin im gleichen Volumen desselben Lösungsmittels, giesst die Jodlösung unter Abkühlung langsam in die Isochinolinlösung, so verschwindet alsbald die violette Färbung der Halogenlösung, der penetrante Isochinolingeruch nimmt allmählich ab und nach Verlauf von etwa 24 Stunden findet man am Boden der noch gelbbraun gefärbten Flüssigkeit einen die charakteristische Färbung der Polyjodide zeigenden dunkelblauen Krystallkuchen, der nach genügender Reinigung mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkoholäther den Schmelzp. 130° zeigt und sich als Isochinolintetrajodid erwies.

Jodbestimmung[1]):

0,2065 Grm. Substanz gaben 0,3005 Grm. AgJ = 0,16239 Grm. Jod.

	Berechnet:	Gefunden:
J	79,00	78,60 %.

Das Isochinolintetrajodid ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, es giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen einen Theil seines Jodes ab, dasselbe ist ausserordentlich locker in demselben gebunden und wird durch schweflige Säure vollständig herausgeworfen. Löst man nämlich das Polyjodid in besagter Säure auf und dampft vorsichtig die Flüssigkeit unter Zusatz von schwefliger Säure ab, so scheiden sich, wenn man die Umsetzung des neu entstehenden Körpers, nämlich die Rückbildung zum Polyjodid auf angegebene Weise verhindert, weisse Krystalle aus, die wie die Analyse ergab, jodwasserstoffsaures Isochinolin repräsentieren.

0,1305 Grm. entwässerte Substanz gaben 0,1190 Grm. AgJ = 0,0643 Grm. J = 49,27 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	49,40	49,27 %.

Aus dem Isochinolintetrajodid lassen sich Substitutionsprodukte naturgemäss nicht in analoger Weise darstellen wie es seiner Zeit beim Isochinolindibromid geschah, vielmehr wurde folgender Weg als der einfachste befunden:

Darstellung des Monojodisochinolins.

10 Grm. Isochinolin wurden mit 20 Grm. Jod unter Zusatz von 5 Grm. Jodsäure und 200 Ccm. Wasser am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunde lang gekocht. Am Boden des Gefässes sammelte sich ein schwarzes Oel, das von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zu einer stahlblauen Masse erstarrte, die

[1]) Sämmtliche zu analysirende Polyjodide wurden im Rohr mit Kalk geglüht, der Röhreninhalt mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und, um einen Jodverlust in saurer Lösung zu vermeiden, mit chlorfreier Kalilauge schwach alkalisch gemacht, nach dem Filtriren wiederum neutralisirt und dann erst konnte mit durch Salpetersäure angesäuerter Silbernitratlösung das Jodsilber quantitativ bestimmt werden. Alle anderen Bestimmungen ergaben zu niedrige Resultate.

aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 101° zeigte.

Wie eine Analyse und mehrfache Reactionen mit schwefliger Säure ergaben, ist dieser Körper ein Monojodisochinolinbijodid, dem die Formel $C_9JH_6J_2N$ zukommt.

Jodbestimmung.

0,1335 Grm. Substanz gaben 0,1845 Grm. AgJ = 0,0997 Grm. J = 74,60 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	74,80	74,60 %.

Die genannte Verbindung wurde nun mit einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure zerrieben, und in die Emulsion so lange schweflige Säure eingeleitet, bis jede Blaufärbung verschwunden war und sich am Boden ein feinpulveriger, hellgelber Körper abgeschieden hatte. Hat man grössere Mengen zu entjoden, so empfiehlt es sich, die Operationen in kleineren Portionen vorzunehmen, da bei grösseren Mengen leicht Verharzung eintritt. Der so gewonnene Körper lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisiren in Form von hellbraunen Nadeln; er stellt das jodwasserstoffsaure Monojodisochinolin dar vom Schmelzp. 173°.

Jodbestimmung.

0,2640 Grm. Substanz gaben 0,3255 Grm. AgJ = 0,1759 Grm. J = 66,60 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	66,30	66,60 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Wasser.

Monojodisochinolin. — Zur Gewinnung des Monojodisochinolins kocht man das jodwasserstoffsaure Salz so lange mit 10procent. Natronlauge, bis die Gelbfärbung ins Weisse umgeschlagen ist, lässt erkalten und reinigt das Produkt durch Auflösen in siedendem Alkohol und Fällen mit eiskaltem Wasser. Das so gewonnene Monojodisochinolin ist ein aus Alkohol in prachtvollen, weissen Nadeln (vom Schmelzp. 99°) krystallisirender Körper, der sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löst, sublimirbar und destillirbar ist und im Uebrigen alle Reactionen eines aromatischen Amins zeigt.

0,1290 Grm. Substanz gaben durch Verbrennung 0,1990 Gru. CO_2 = 0,0543 Grm. C = 42,10 % C und 0,0305 Grm H_2O = 0,00339 Grm. H_2 = 2,60 % H.

Jodbestimmung:

0,1365 Grm. Substanz gaben 0,1250 Grm. AgJ = 0,0675 Grm. J = 49,40 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,30	42,10 %
H	2,30	2,60 „
J	49,70	49,40 „.

Jodmethylat. — Die Base in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Jodmethyl versetzt, ergiebt das in Wasser leicht lösliche und in gelben Nadeln vom Schmelzp. 258° — 259° krystallisirende Monojodisochinolinjodmethylat $C_9H_7NCH_3J$.

Jodbestimmung.

0,1590 Grm. Substanz gaben 0,0935 Grm. AgJ = 0,0505 Grm. J = 31,76 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	31,90	31,76 %.

Platindoppelsalz. — Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Jodisochinolin mit Platinchlorid (Zersetzungsp. 353°). Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1565 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 160° 0,0060 Grm. H_2O = 3,8 %.

	Berechnet für 2 Mol.:	Gefunden:
H_2O	3,70	3,80 %.

Platinbestimmung.

0,1320 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,0275 Grm. Pt = 20,80 % Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,10	20,80 %.

Pikrat (Schmelzp. 206°). — Das Pikrat wurde erhalten durch Fällen der in Alkohol gelösten Base mit Pikrinsäure; es ist krystallwasserfrei.

0,1160 Grm. Substanz gaben 11.80 Ccm. N bei 755 Mm. Druck und 8° = 0,0138182 Grm. N = 11,90 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,60	11,90 %.

Chromat. — Dasselbe wird erhalten aus dem schwefelsauren Salze der Base durch Fällen mit Chromsäure. Es krystallisirt in rothgelben Nadeln vom Schmelzp. 190°.

Nitrojodisochinolin. — Ein Mononitrojodisochinolin wird erhalten, wenn man concentrirte oder rauchende Salpetersäure in der Wärme mehrere Stunden lang auf die Base einwirken lässt.[1]) (Schmelzp. 140°).

0,0425 Grm. Substanz gaben 3,5 Ccm. N bei 11° und 745 Mm. Dr. = 0,00401984 Grm. = 9,4 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,33	9,40 %.

Oxydation von Monojodisochinolin mit Kaliumpermanganatlösung.

Die Oxydation des Monojodisochinolins musste nach den vorausgegangenen Untersuchungen über analoge Körper Aufschluss darüber geben, ob das Jod im stickstoffhaltigen oder im stickstofffreien Kern eingetreten war. Im ersteren Falle konnten Jod-Pyridindicarbonsäure oder Phtalsäure, im zweiten Jodphtalsäure oder Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) resp. deren Derivate erhalten werden.

Da nun in alkalischer Lösung die Oxydation sehr mangelhaft von statten geht, in saurer Lösung während der Oxydation frei werdendes Jod die zu gewinnenden Präparate verunreinigt, so musste dieselbe so vorgenommen werden, dass während der ganzen Oxydation das Reactionsgemenge mit verdünnter Schwefelsäure genau neutral gehalten wurde. Die Oxydation wurde so ausgeführt, dass 10 Grm. Monojodisochinolin in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurden, die überschüssige Schwefelsäure mit Sodalösung abgestumpft und alsdann 37,18 Grm. einer 4procent. Kaliumpermanganatlösung bei einer Temperatur von 60° allmählich zugesetzt wurde. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten weissgelbe Nadeln vom Schmelzp. 226°—227° ab, die sich als Phtalimid erwiesen. Die von diesen Nadeln abfiltrirte Flüssigkeit wurde in zwei Hälften getheilt, beide mit verdünnter Essigsäure gekocht, alsdann die

[1]) Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

eine mit Baryumcarbonat neutralisirt, die andere verdunstet und der Rückstand sublimirt. Das resultirende Baryumsalz erwies sich als phtalsaurer Baryt.

0,2095 Grm. getrocknete Substanz gaben nach dem Abglühen mit Schwefelsäure 0,1629 Grm. $BaSO_4$ = 0,0958 Grm. Ba = 45,73 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 45,52	45,73 %.

Der bei der Sublimation erhaltene Körper besass chemisch und physikalisch die Eigenschaften des Phtalsäureanhydrids und zeigte den Schmelzp. 128°. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass bei der Jodirung des Isochinolins mit Jod und Jodsäure ein im stickstoffhaltigen Kern monosubstituirtes Jodisochinolin entsteht.

Ueber die Einwirkung von Brom auf salicylsaures und benzoësaures Phenyl, benzoësaures o-, m- und p-Kresyl, und benzoësaures Guajakol;

von

P. Kauschke.

Die vorliegende Arbeit, welche frühere Versuche theils ergänzt, theils berichtigt, giebt über weitere Einzelheiten bei der Einwirkung von Brom auf diese Ester Aufschluss.

I. Einwirkung von Brom auf salicylsaures Phenyl (Salol).

Die vielen Versuche, welche hierüber gemacht wurden, gaben folgende Resultate:

1. Trägt man ein oder mehrere Mol. Brom, welches zur Mässigung der Reaction mit Eisessig verdünnt sein kann, in eine eisessigsaure Lösung von Salol ein, so bildet sich unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung Mono-, Di- und Tribromsalol; letzteres nur in kleinen Mengen. Die Bromirungsprodukte scheiden sich schon während der Reaction zum Theil ab und können durch Zusatz von wenig Wasser fast vollständig gefällt werden, ohne dass gleichzeitig erhebliche Mengen von noch unverändertem Salol ausfallen.

2. Um eine bessere Ausbeute an Tribromsalol zu erhalten, muss die Reaction im Druckkolben bei 100° in Gegenwart von Eisenchlorid oder Jod vor sich gehen; dabei ist die Verdünnung mit Eisessig unzweckmässig. Eine fast theoretische Ausbeute an Tribromsalol erhält man mit 3,5 Mol. Brom und 1 Mol. Salol im Einschlussrohr, wenn die Temperatur 4 bis 5 Stunden lang auf 120° gehalten wird.

3. Bei Anwendung von 4,5 und mehr Mol. Brom im Einschlussrohr erreicht die Bromirung in der Bildung von vierfach bromirtem Salol ihren Höhepunkt. Auch bei Gegenwart von Eisenchlorid oder Jod und bei weiterer Steigerung der Temperatur können nur 4 Wasserstoffatome substituirt werden. —

Die Bromirungsprodukte sind weisse, gut krystallisirende Substanzen, welche in Wasser theils sehr wenig, theils nicht löslich sind. Mit Alkalien, besonders in heisser alkoholischer Lösung, sind sie leicht verseifbar; beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entstehen die Amide der entsprechenden Bromsalicylsäuren. Die Acetylverbindung konnte nur aus dem Monobromsalol durch Einwirkung eines siedenden Gemisches von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid erhalten werden.

1. Monobromsalicylsaures Phenyl, $C_6H_3\overset{OH}{\underset{Br}{}}COOC_6H_5$. (COOH : OH : Br = 1 : 2 : 5) Rhombische Säulen; Schmelzp 111,5°. Identisch mit dem von Eckenroth (Schmelzp. angeblich 98°. Vergl. Arch. Pharm. **24**, 21) und von Dierbach (Schmelzp. 112°. Vergl. Ann. Chem. **273**, 123) dargestellten Monobromsalol. Die Verseifung liefert die (a-)m-Bromsalicylsäure (Schmelzp. 165°. Vergl. Ber. **17**, 2729). Das Amid bildet farblose Blättchen. Schmelzp. 232°.

2. Dibromsalicylsaures Phenyl, $C_6H_2\overset{OH}{\underset{Br_2}{}}COOC_6H_5$. (COOH : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5) Nadeln. Schmelzp. 126°. Jedenfalls identisch mit dem von Eckenroth und Wolf (Ber. **26**, 1463) beschriebenen Dibromsalol (Schmelzp. 128°). Durch Verseifen entsteht eine Dibromsalicylsäure (Schmelzp. 120°—121°); jedenfalls die m-m-Säure, welche auch durch direktes Bromiren der Salicylsäure entseht (Ber. **10**, 1727). Das Amid bildet weisse Nadeln; Schmelzp. 170°. (Ber. **22**, 2769).

3. Tribromsalicylsaures Phenyl, $C_6H_{Br_3}^{OH}COOC_6H_5$ (COOH:OH:Br:Br:Br=1:2:3:5:?). Lange Nadeln. Schmelzp. 192°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Chloroform und Eisessig.

Die daraus erhaltene Tribromsalicylsäure zersetzt sich beim Ansäuern des Verseifungsproduktes (vergl. Trijodsalicylsäure, Ann. Chem. 120, 306); aus den Zersetzungsprodukten wurden zwei Substanzen isolirt, von denen die eine (Schmelzp. 220°) eine der Dibromsalicylsäure, die andere (Schmelzp. 76°—78°) eine dem Tribromphenol ähnliche Zusammensetzung hatte. — Beim Verseifen des Tribromsalols mit wässrig-alkoholischer Natronlauge konnte nach Zusatz von viel Wasser und Säure bis zur schwach alkalischen Reaction tribromsalicylsaures Natron abgeschieden werden, welches in Wasser schwer löslich ist und viel höher als 250° unter Verkohlen schmilzt. — Das Amid der Tribromsalicylsäure krystallisirt in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 97°.

4. Tribromsalicylsaures Bromphenyl,

$$C_6H_{Br_3}^{OH}COOC_6H_4Br.$$

Nadeln. Schmelzp. 164°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Chloroform. Liefert bei der Verseifung Bromphenol und im übrigen dieselben Produkte wie das Tribromsalol.

II. Einwirkung von Brom auf benzoësaures Phenyl.

1. Trägt man in eine eisessigsaure Lösung von 1 oder 2 Mol. Brom ein Mol. benzoësaures Phenyl ein, so bildet sich sowohl in der Kälte, als in der Wärme nur benzoësaures Monobromphenyl.

2. Bei Anwendung von 3 oder mehr Mol. Brom bildet sich namentlich in Gegenwart von Wasser neben dem Bromphenylbenzoat ein gelber Körper, für welchen die Formel $C_{12}H_3Br_7O_4$ gefunden wurde und ein Oel, welches nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser zu weissen Krystallen vom Schmelzp. 88°—90° erstarrt und jedenfalls ein Tribromphenol ist.

3. Lässt man 3 oder mehr Mol. Brom unter Erwärmung im Einschlussrohr einwirken, so erhält man ein gelbes Harz,

aus welchem noch keine einheitliche Substanz isolirt werden konnte. —

Die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen sind kurz folgende:

1. Benzoësaures Monobromphenyl, $C_6H_5COOC_6H_4Br$. Weisse glänzende Blättchen; Schmelzp. 102°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Schon von List und Limpricht (Ann. Chem. 90, 197), jedoch nicht rein, dargestellt. (Das von List und Limpricht erwähnte Dibromprodukt und der Tribromphenylester konnten nicht erhalten werden.)

2. Verbindung $C_{12}H_3Br_7O_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp. über 260°. Die Bildung derselben scheint von der Gegenwart des Wassers abhängig zu sein. Schwer löslich in allen angewendeten Lösungsmitteln. Durch Phenol scheint es beim Auflösen gespalten zu werden, da das in Phenollösung bestimmte Molekulargewicht die Hälfte des nach der Formel erwarteten ist. Auch kann es aus der Phenollösung nicht mehr unverändert abgeschieden werden. Die Reducirbarkeit mit SO_2 zu einem weissen Körper $C_{12}H_5Br_7O_4$ lässt es als wahrscheinlich gelten, dass wir es mit einer Chinhydronverbindung zu thun haben.

III. Einwirkung von Brom auf die benzoësauren Kresyle und benzoësaures Guajakol.

Von den Ergebnissen dieser Versuchen, welche vorläufig nur mit 1 Mol. Brom gemacht wurden, mögen hier nur die erhaltenen Substanzen angeführt werden:

1. Benzoësaures Brom-o-Kresyl $C_6H_5 . COO . C_6H_4Br . CH_3$. Blättchen, Schmelzp. 59°.

2. Benzoësaures Brom-m-Kresyl. Nadeln, Schmelzp. 82°.

3. Benzoësaures Brom-p-Kresyl. Gelbes Oel, unter 0° lange Nadeln.

4. Benzoësaures Bromguajakol. Farblose Prismen. Schmelzp. 76°—78°. — Beim Verseifen entstand Monobromguajakol als braunes Oel.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Argon, ein neuer Gemengtheil der Atmosphäre;

von

Lord Rayleigh und **W. Ramsay.**[1])

Lord Rayleigh hatte im vorigen Jahre (Proc. Royal Soc. 55, 340) auf Anomalien im specifischen Gewicht des Stickstoffs hingewiesen; es zeigte sich und wurde durch neue mühsame Versuche bestätigt, dass der aus der Atmosphäre isolirte Stickstoff ein höheres specifisches Gewicht besitzt, als das aus chemischen Verbindungen abgeschiedene Gas. Die Differenz konnte nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Folgende Werthe zeigen die Verschiedenheit; sie sind das Mittel von sehr gut unter einander stimmender Zahlen.

1 Liter „atmosphärischer" Stickstoff, aus Luft auf verschiedene Weise isolirt und gereinigt, wog 1,2572 Grm.

1 Liter „chemischer" Stickstoff, aus chemischen Verbindungen, Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniumnitrit, Harnstoff, Stickstoffmagnesium und Ammoniak abgeschieden, wog 1,2505 Grm.

Dieser Unterschied regte zuerst den Gedanken an, dass dem „atmosphärischen Stickstoff" ein specifisch schwereres Gas beigemengt sei, und in der That gelang es, dieses zu isoliren. Da dasselbe chemisch völlig indifferent ist, so wurde ihm der Name: *Argon* gegeben (Symbol *A*).

Dank dieser Unfähigkeit des *Argon*, sich chemisch zu bethätigen, liess es sich von Stickstoff trennen, und zwar gelangten die Verf. auf zwei Wegen zu diesem Ziele. Einmal wurde in einem sinnreich construirten Apparat der „atmosphärische" Stickstoff mit rothglühenden Magnesiumschnitzeln zur Ver-

---

[1]) Auszug aus einer von Herrn Prof. Ramsay mir gütigst gesandten Mittheilung. Der liebenswürdigen Bereitwilligkeit des verehrten Collegen ist die Möglichkeit zu danken, schon jetzt die wichtigen, in höchstem Grade überraschenden Ergebnisse von Versuchen mitzutheilen, die von den beiden Herren Verfassern mit Aufbietung umfassendster wissenschaftlicher Hülfsmittel, sowie grössten Scharfsinns, unter Einhaltung aller nur erdenklichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt sind.

E. v. Meyer.

einigung gebracht, und dies so oft wiederholt, bis das zurückbleibende Gas frei von Stickstoff war[1]) (I).

Beim zweiten Verfahren (II) wurde der Stickstoff mit reinem Sauerstoff (bei Gegenwart von Alkali) der Einwirkung von Inductionsfunken unterzogen, wobei nach schliesslicher Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs ebenfalls ein Gas zurückblieb, das sich bei der Untersuchung so verhielt, wie das durch das „Magnesiumverfahren" gewonnene. Dasselbe macht 0,8—0,9 % des angewendeten Stickstoffs aus[2]). — Es sei schon hier bemerkt, dass das specifische Gewicht des Gasrückstandes bei I zu etwa 20, bei II zu 19,7 (auf Wasserstoff = 1 berechnet) gefunden wurde. —

Ergab sich hieraus schon die Gegenwart eines unbekannten Stoffes im atmosphärischen Stickstoff, so wurde dies weiter noch durch das Verhalten bei der Dialyse des letzteren bestätigt.

Besonders wichtig sind die noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche der Verf., die zur Ermittelung der Eigenschaften und des Verhaltens des *Argon* angestellt wurden.

Die Löslichkeit desselben ist $2^1/_2$ mal so gross, als die des Stickstoffs (in 100 Theilen Wasser von 12° lösten sich 3,94 Vol., resp. 4,05 Vol., nach I, resp. II dargestellten Argons).

Nach sorgfältigen Bestimmungen des Hrn. Prof. Olszewski hat das *Argon* den Siedepunkt −187°, erstarrt bei wenig tieferer Temperatur zu einer eisähnlichen Masse, die bei −189,5° schmilzt. Die kritische Temperatur beträgt −121°, der kritische Druck 50,6 Atmosphären. Nach allen diesen Daten steht das Argon zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Das Spectrum, das von Prof. Crookes einer sehr sorgsamen Bearbeitung unterzogen ist, zeigt mehrere Hauptlinien, die der Stickstoff, überhaupt ein bekannter Körper nicht aufweist. Gerade die spektroskopische Untersuchung des neuen Gases diente als wichtiges Mittel, sich von der Reinheit desselben zu überzeugen.

---

[1]) Durch besondere Versuche wurde erwiesen, dass der „chemische" reine Stickstoff vollständig von Magnesium absorbirt wird.

[2]) Schon Cavendish hat bei seinen bewunderungswürdigen Versuchen über die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff beobachtet, dass ein kleiner Rest bleibt, der sich nicht mit Sauerstoff verbindet.

Ueber sein chemisches Verhalten lässt sich nur sagen, dass der neue Körper noch träger, als Stickstoff, ist; mit keinem anderen Element hat er sich vereinigen lassen. Dank diesem negativen Verhalten war seine Trennung vom Stickstoff möglich (s. oben). Die stärksten chemischen Agentien sind ohne Wirkung.

Nach Analogie mit anderen gasigen Elementen könnte man aus dem specifischem Gewicht (s. oben) auf das Atomgewicht 20 schliessen, die einfache Natur des neuen Gases vorausgesetzt. Doch kommen die Verf. zu dem Ergebniss, dass das Atomgewicht zu verdoppeln ist, und zwar auf Grund der experimentell ermittelten Schallgeschwindigkeit in dem neuen Gas, das sich dabei ebenso verhält, wie nur ein anderes (nämlich Quecksilberdampf nach Kundt's und Warburg's bekannter Untersuchung).

Die Verf. schliessen daraus, dass das neue Gas aus einatomigen Molekülen bestehe, also sicher elementar sei, lassen aber noch unentschieden, ob es etwa ein Gemenge zweier Elemente sei.

Auf die von den Verf. sehr vorsichtig angestellten Speculationen über die etwaige Stellung des Argons im periodischen Systeme sei nur flüchtig hingewiesen. —

Die merkwürdigen Thatsachen, die Lord Rayleigh und W. Ramsay ermittelt haben, lehren in eindringlicher Weise, dass auch die alltäglichsten Stoffe, deren Untersuchung abgethan schien, noch unbekannte, räthselhafte Körper enthalten können, die bisher übersehen wurden.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von E. v. Meyer.

I. P. W. Uhlmann: Ueber Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf Mono-Nitro-Diazobenzolsalze.

Krückeberg ist bei seinen Untersuchungen[1]) über die Condensation von Diazosalzen und Cyanessigester zu dem Schluss gekommen, dass von den dabei entstehenden Produkten, die jeweilig in zwei Isomeren auftreten, die eine Modification (von ihm als β-Verbindung bezeichnet) nicht als Diazo- oder Azo-Verbindung, also Molekül mit doppelter Stickstoffkettung, sondern als Hydrazon oder Hydrazinderivat, also Verbindung mit einfacher Stickstoffkettung aufzufassen sei, während über die Constitution der anderen Isomeren der Versuch keinen Aufschluss geben konnte, da dieselbe (von Krückeberg als α-Verbindung bezeichnet) jedesmal im Processe der Untersuchung sich in die stabile (β-), als Hydrazon festgestellte Verbindung umlagerte. Die Umwandlung geschah bereits beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur, ebenso beim Kochen mit Alkohol oder Lösen der beiden Modificationen in Alkalilösung. Durch Zusatz von Mineralsäure im Ueberschuss fiel die α-, beim Einleiten von CO_2 die β-Verbindung aus. Es liegt hier also der Fall vor, dass Isomere, die in ihrem physikalischen Verhalten scharf unterschieden sind (z. B. Schmelzpunkte, Löslichkeit, Krystallisationsfähigkeit), so ausserordentlich leicht in einander übergehen, dass eine Structur-Isomerie als wahrscheinlich angenommen werden kann, ohne bisher bewiesen zu sein. Es zeigte sich nun bei der Ortho- und Para-Tolylverbindung ein Unterschied im physikalischen Verhalten analoger Substanzen, der auf der Stellung des Substituenten zum Stickstoff des Ausgangsmaterials, also zur ursprünglichen Amidogruppe, zu beruhen schien. Auf Grund dieser Wahrnehmung veranlasste mich Hr. Prof. Dr. E. von Meyer, zu versuchen,

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 321—354.

diesen etwaigen Einfluss der Stellung von Substituenten zur ursprünglichen Amidogruppe durch eine specielle Untersuchung aufzuklären. Es lag aus praktischen Gründen nahe, als Ausgangsmaterialien möglichst gut krystallisirende Substanzen zu wählen, die in Ortho-, Meta- und Para-Modification zu beschaffen waren, da jedenfalls im Allgemeinen gut krystallisirende Substanzen ebensolche Derivate geben. Als solche Ausgangsmaterialien boten sich zunächst die drei isomeren Mono-Nitroaniline $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}$ dar. Während die Amidophenole schon bei einigen Vorversuchen ungünstige Resultate lieferten, zeigten sich die Mononitroaniline als höchst geeignet. Vorversuche mit Pikraminsäure als Ausgangsmaterial gaben auch ziemlich ungünstige Resultate. Der Einfachheit halber soll im Folgenden, entsprechend Krückeberg's Bezeichnung, die labile Verbindung jedesmal als α-Verbindung, die stabile Verbindung jedesmal als β-Verbindung bezeichnet werden.

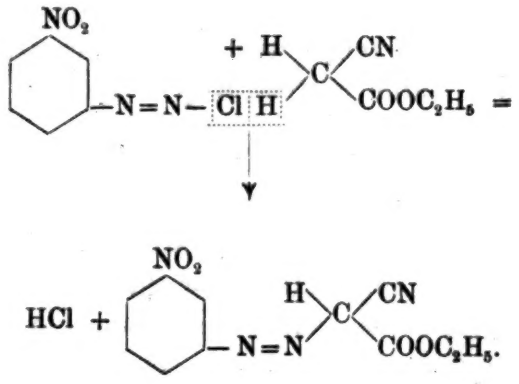
Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-meta-Nitrobenzolchlorid.

Zur Gewinnung des Diazo-m-Nitrobenzolchlorids wurden 13,9 Grm. m-Nitroanilin in 100 Grm. Alkohol gelöst (96% C_2H_5OH), dann die äquivalente Menge Salzsäure (10 Grm. von 40%) zugegeben, und die Lösung im Kältegemisch abgekühlt mit der entsprechenden Menge Amylnitrit (11,7 Grm.) versetzt.[1]) Das sich bildende Diazosalz wurde noch vor seiner Ausscheidung condensirt mit 11,3 Grm. Cyanessigester. Die Reaction geht in der Kälte ohne weiteres zwar vor sich und zeigt sich durch beginnende Ausscheidung nach Zugabe des Esters, doch ergaben vielfach wiederholte Versuche, dass Eingiessen der kalten, alkoholischen Lösung in ein etwa dreifaches Volumen Wasser und gelindes Erwärmen gleichzeitig besonders günstig auf Ausbeute und Bewirkung körniger Ausscheidung sich geltend machten. Aus 13,9 Grm. m-Nitroanilin erhielt ich 21 Grm. des Condensationsproduktes (76,3% der Theorie).

[1]) Entsprechend Schmitt: Darstellung von Diazokörpern mittelst Alkylnitrit. Ber. 1, 67. o-Diazophenol.

Bei Anwendung grösserer Quantitäten gestaltete sich das Ausbeuteverhältniss noch günstiger. Hinzufügen von Natriumacetatlösung zur Abstumpfung der Salzsäure hatte keinen weiteren Einfluss auf Ausscheidung. Nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen war die Ausscheidung beendet.

Die Reaction ist jedenfalls in folgender Weise zu denken:



Auf die angegebene Weise dargestellt, ergiebt sich die Verbindung direct als ein ziemlich grobkörniges, angenehm aromatisch riechendes, dunkelgelbes Krystallmehl, welches abgesaugt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 139°—140° zeigt und sich sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Benzol und Aether, schwerer in Ligroïn und spurenweise in Wasser löst. Das eigenthümliche Verhalten der Krückeberg'schen Verbindungen legte auch hier nahe, analoge Untersuchungen vorzunehmen, da sich ein ähnliches Verhalten des Moleküls vermuthen liess. Es wurden daher die Rohprodukte in verdünnter, alkoholischer Kalilauge gelöst unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, und ein Theil der filtrirten Lösung wurde unter starkem Rühren in verdünnte, wässrige Salzsäure eingegossen. Der andere Theil des Filtrates wurde mit Kohlendioxydgas übersättigt. Die alkalische Lösung zeigte einen braunrothen Farbenton und überzog sich schon beim Stehen an der Luft mit einem gelben Belag (Ausscheidung des freien Esters durch HNO_3, HNO_2, HCl und CO_2 der Laboratoriumsluft anzunehmen). Durch Eingiessen in Salzsäure entstand ein hellgelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 140°—141° zeigte. Eine geschmolzene

Probe nochmals geschmolzen zeigte nur noch den Schmelzp. 126°. Die Verbindung löste sich ziemlich schwer in Benzol beim Erwärmen auf 50° und wurde daraus in prachtvoll glänzenden, braunen Nadeln krystallisirt erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol (stets ohne Kochen der Lösung vorgenommen) wurde die Substanz in reinem Zustand erhalten und zeigte in den beiden letzten Krystallisationen constant den Schmelzp. 136°—137°. Eine geschmolzene Probe nochmals geschmolzen zeigte wieder als Schmelzp. 126°. Die Elementaranalyse wurde mittelst Kupferoxyd im Bajonnetrohr vorgenommen.

1. 0,2630 Grm. Substanz gaben 0,0923 Grm. H_2O u. 0,4720 Grm. CO_2.
2. 0,3696 Grm. Substanz gaben 0,1390 Grm. H_2O u. 0,6895 Grm, CO_2.

Da die Vermuthung nahe lag, dass die Kryställchen trotz Trocknens bis zum constanten Gewicht noch etwas Benzol mechanisch eingeschlossen enthielten, so wurde ein Theil der fein zerriebenen Substanz nochmals scharf getrocknet (110°); die nochmalige Gewichtsabnahme, sowie die Analyse lieferten die Bestätigung obiger Vermuthung.

3. 0,2670 Grm. Substanz gaben 0,1010 Grm, H_2O u. 0,4930 Grm. CO_2.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben 0,3453 Grm. Substanz 63,8 Ccm. N bei 11° und 746 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
H	3,82	4,05	4,18	4,20 %
C	50,38	50,80	50,80	50,35 „
N	21,37	—	—	21,58 „.

Die Fällung des Kaliumsalzes (alkoholische Lösung), bezüglich das Zerlegungsprodukt mittelst Einleiten von CO_2-Gas zeigte eine erheblich dunklere Färbung als die HCl-Fällung. Das Produkt wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet und zeigte dann den Schmelzp. 127°. Die Substanz löste sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wurde rein erhalten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol sowie aus Benzol. In beiden Fällen erhielt ich einen Körper von demselben Schmelzpunkt. Aus Alkohol krystallisirt, ergiebt sich der Ester als ein hellbraunes Pulver von mikrokrystallinischen Aggregaten und dem Schmelzp. 124°—125° constant. Bei der Analyse im offnen Rohr (Substanz im Porzellanschiffchen verbrannt) ergaben:

0,4322 Grm. Substanz 0,1575 Grm. H_2O u. 0,8040 Grm. CO_2.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,1325 Grm. Substanz 24,8 Ccm. N bei 15° und 750 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,82	4,05 %
C	50,38	50,73 „
N	21,37	21,60 „.

Demnach liegt in den beiden Substanzen atomistisch dieselbe Verbindung vor, die sich jedoch äusserlich durch ganz verschiedenes physikalisches Verhalten kennzeichnet. Um dieses festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt.

Eine Quantität des Rohproduktes wurde in alkoholicher Kalilauge gelöst; die filtrirte Lösung (50°—60° warm) abgekühlt, schied prächtige, gelbbraune Nadeln des Kaliumsalzes vom Ester ab. Das Kalisalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

1 Grm. reines Kaliumsalz, in destillirtem Wasser gelöst und mit reiner Salzsäure zerlegt (im Ueberschuss), gab eine Fällung, die gewaschen und getrocknet, genau bei 136°—137° schmolz.

1 Grm. reines Kaliumsalz, in destillirtem Wasser gelöst, mit CO_2 zerlegt, gab eine Fällung, die rein und trocken bei 124° bis 125° schmolz. Demnach hat also beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten das Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht verändert. Ein Theil des hochschmelzenden, auf diese Weise erhaltenen Esters zeigte, zum zweiten Male geschmolzen, wiederum eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 125°, während der niedrig schmelzende Ester unverändert blieb, selbst beim Erhitzen auf 140°.

Beide Modificationen gaben mit alkoholischer Kalilauge dasselbe Kaliumsalz.

Die Fällung der Kalisalzlösung mit HCl schmolz stets bei 136°—137°, die Fällung mittelst CO_2 stets bei 124°—125°, gleichgültig, aus welcher Modification das Kaliumsalz dargestellt war.

Analog Krückeberg's Bezeichnung würde also der Ester vom Schmelzp. 136°—137° als α-Verbindung, der Ester vom Schmelzp. 124°—125° als β-Verbindung zu bezeichnen sein.

Einen wesentlichen Unterschied zeigten die beiden Isomeren in Bezug auf ihre Löslichkeit in Benzol.

35,33 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der α-Verbindung in Benzol enthielten 0,17 Grm. Substanz.

9,45 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der β-Verbindung in Benzol enthielten 0,51 Grm. Substanz. Demnach lösten von der

	α-Verbindung:	β-Verbindung:
100 Grm. Benzol	0,484 Grm.	5,705 Grm.

Es wäre also schon in den Löslichkeitsverhältnissen ein Trennungsmittel der beiden Isomeren gegeben, doch ist die Reindarstellung derselben aus dem Kaliumsalz bequemer und sicherer.

Salze.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit Krystallwasser, das erst bei 110°—120° weggeht. Das Salz krystallisirt in orangefarbigen Nädelchen, die entwässert eine hochrothe Farbe annehmen.

Das Natriumsalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung ebenfalls mit Krystallwasser in seidenglänzenden Blättchen von gleicher Farbe wie das Kaliumsalz. Durch Entwässern wird es hellgelb gefärbt.

Beide Salze sind in heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer, in Aether und Benzol unlöslich. Die entwässerten Salze nehmen erst allmählich das Krystallwasser wieder auf und sind daher erst nach längerer Zeit wieder löslich.

Der Charakter der Salze wurde festgelegt durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes, das in Alkohol, Wasser, Aether und Benzol unlöslich ist.

1 Grm. reines Kaliumsalz wurde bei Gegenwart von etwas freiem Ester (um überschüssiges Alkali zu binden) in destillirtem Wasser gelöst, kalt mit wässriger Lösung von $AgNO_3$ versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann getrocknet als hellgelbes, amorphes Pulver gewonnen wurde. Die Silberbestimmung, durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel vorgenommen, ergab folgendes:

1. 0,2165 Grm. Salz gaben 0,0640 Grm. Ag.
2. 0,2025 Grm. Salz gaben 0,0593 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	29,27	29,52	29,29 %.

Das Molekül hat durch Eintritt der Nitrogruppe einen entschieden stärker sauren Charakter bekommen als die ein-

fache Phenylverbindung und deren Homologe, denn das Silbersalz zerlegt sich erst nach langem Kochen in Wasser unter Schwärzung. Die einbasische Natur des Esters wurde durch Darstellung von Derivaten weiter bestätigt.

Einwirkung von Aethyljodid auf trocknes Kaliumsalz.

16 Grm trocknes Kaliumsalz wurden mit 10 Ccm. absoluten Alkohols und 10 Grm. Jodäthyl im Einschlussrohr während 3 Stunden auf einer Temperatur von 140°—150° gehalten. Die Einwirkung zeigte sich durch Ausscheidung von KJ. Beim Erkalten schieden sich im Rohr lange Nadeln aus. Der Rohrinhalt wurde eingedampft und mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst und heiss filtrirt. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln ab, von schwach bräunlicher Färbung. Mehrmals umkrystallisirt aus Alkohol, zeigten sie den Schmelzp. 148°—149°. Die Stickstoffbestimmungen ergaben für:

1. 0,2170 Grm. Substanz 37,5 Ccm. bei 756 Mm. Druck und 18°.
2. 0,2280 Grm. Substanz 40,5 Ccm. bei 760 Mm. Druck und 28°.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	19,31	19,85	19,45 %.

Es liegt also offenbar hier das Aethylderivat des Esters vor.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf trocknes Kaliumsalz.

In Anbetracht der hervorragenden Krystallisationsfähigkeit der Benzoylderivate im Allgemeinen wurde versucht, auch hier eine Benzoylgruppe in das Estermolekül einzuführen. 5 Grm. reines, entwässertes Kaliumsalz wurden in Benzolsuspension mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden war die Umsetzung (erkannt am Verschwinden des rothen Estersalzes und Auftreten des weissen KCl) vollendet. Das Produkt wurde vollständig auf dem Wasserbade eingedampft, und durch Digeriren mit Wasser wurde das überschüssige Benzoylchlorid vollständig in Benzoësäure übergeführt und diese beim Trocknen wegsublimirt. Das

Produkt wurde gepulvert, mit heissem Wasser ausgewaschen (zur Entfernung von KCl) und getrocknet. Es löste sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wurde mit Thierkohle entfärbt, aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt, schliesslich erhalten als constant bei 174°—175° schmelzende, seideglänzende Blättchen von fast weisser Farbe.

0,5102 Grm. Substanz gaben 0,1807 Grm. H_2O und 1,1030 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,82	3,93 %
C	59,01	58,95 „.

Eine Veränderung des Schmelzpunktes beim Erhitzen auf 200° fand nicht statt, ebenso wurde die alkoholische Lösung durch Alkali nicht gefärbt. Es lag also ein neutrales Benzoylderivat vor.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf trocknes Kaliumsalz.

Weitere 5 Grm. entwässertes Salz wurden fein zerrieben, in Benzol suspendirt und $COCl_2$ eingeleitet. Wenn nicht eine Spaltung des Moleküls eintrat, so war zu erwarten, dass sich aus 2 Mol. des Kalisalzes und 1 Mol. $COCl_2$ 2KCl bildeten, und die beiden einwerthigen Reste durch die Gruppe $>C=O$ verbunden wurden. Die Reaction war nach Uebersättigung des Benzols mit $COCl_2$ und darauffolgendem $^1/_2$stündigem Kochen am Rückflusskühler beendet. Nach Abfiltriren vom gebildeten KCl und Eindampfen der braunen Benzollösung wurde das Produkt nochmals in Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, heiss gelöst und krystallisirte beim Erkalten der filtrirten Lösung in langen, braunen, stark glänzenden Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzp. 141°—142° zeigten.

0,2020 Grm. Substanz gaben 0,0710 Grm. H_2O u. 0,3765 Grm. CO_2.

Die Stickstoffbestimmung lieferte für 0,1600 Grm. Substanz 28,5 Ccm. N bei 12° und 749 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,28	3,90 %
C	50,18	50,28 „
N	20,38	20,79 „.

Auch diese Verbindung veränderte ihre Farbe in alkoholischer Lösung mit Alkali nicht und blieb ebenso im Schmelzpunkt constant.

Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-para-Nitrobenzolchlorid.

Zur Darstellung der Para-Verbindungen wurde analog verfahren, wie zur Gewinnung der Meta-Verbindungen. Die Darstellung und Abscheidung des Esters verliefen in derselben Weise glatt. Das Rohprodukt ergab sich als eine ziemlich schwer absaugbare Masse von feinen, hellgelben Nädelchen, die gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 170°—172° zeigten. Die Ausbeute war wiederum zufriedenstellend, denn aus 25 Grm. Para-Nitranilin erhielt ich 44 Grm. des Condensationsproduktes.

Ein Theil des Produktes wurde nun in verdünnter, alkoholischer Kalilauge gelöst und filtrirt. Die dunkelrothe Lösung des entstandenen Kalisalzes wurde zur Hälfte unter starkem Rühren in verdünnte, wässrige Salzsäure gegossen und ergab ein hellgelbes Produkt, was abgesaugt und gewaschen in trocknem Zustande bei 170°—172° schmolz. Die filzartige Masse wurde zur Krystallisation in einem Gemisch von 6 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol gelöst ohne starke Erwärmung, dann die Lösung filtrirt und im Becherglas vorsichtig mit Ligroïn überschichtet. Das Produkt löste sich ebenso wie das Meta-Produkt sehr leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, fast nicht in Ligroïn. Das gewöhnliche Verfahren der Krystallisation unter Anwendung von heissen, concentrirten Lösungen war hier nicht anwendbar, da hier durch Kochen in Benzol bereits eine Aenderung des Schmelzpunktes der Substanz eintrat. Das oben angegebene Verfahren der Ausscheidung aus einer kalten, gesättigten Lösung lieferte brauchbare Substanz. Infolge der allmählichen Diffusion schieden sich an der Mischungszone kleine, feine Nädelchen ab, und nach etwa 12 Stunden war ein erheblicher Theil des Esters gewonnen. Abgesaugt und getrocknet ergab sich das Produkt als eine ausserordentlich leichte, filzige Masse von gelber Farbe, welche bei 168° schmolz. Dasselbe Verfahren wiederholt angewandt, veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Interessant war

das Verhalten der Masse beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei 168° wurde die Masse flüssig, bei 171°—172° erstarrte sie wieder, und bei 183°—185° schmolz sie von Neuem. Es war also offenbar eine Umwandlung in die zu vermuthende andere Modification vor sich gegangen. Dem Verhalten nach würde also diese Salzsäurefällung wiederum als labile, als α-Verbindung zu bezeichnen sein, da sie sich beim Schmelzen umlagerte. Wiederholte Schmelzproben gaben stets dasselbe Resultat.

Um diese andere Modification zu erhalten, leitete ich in den anderen Theil der Kalisalzlösung CO_2 ein. Die Bildung eines gelben Niederschlags und Entfärbung der dunkelrothen Lösung zeigten wieder eine Zerlegung des Salzes unter Abscheidung des freien Esters an. Nach Uebersättigung mit CO_2 und Abfiltriren ergab sich das Produkt, ausgewaschen und getrocknet, als ein feinkörniges Pulver von hellgelber Farbe, was den Schmelzp. 184° zeigte. Die Substanz löste sich leicht in Alkohol und heissem Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Aus Benzol wurde sie, wiederholt umkrystallisirt, in schönen gelben, seidenglänzenden Blättchen erhalten, die nunmehr constant bei 184° schmolzen und sich selbst beim Erhitzen auf 190° nicht mehr im Schmelpunkt änderten. Beim Erhitzen über 190° trat Zersetzung ein. Die Analysen der beiden Substanzen ergaben die Bestätigung der nach ihrer Darstellung in Bezug auf Isomerie gemachten Annahme.

1. 0,1825 Grm. der bei 184° schmelzenden (β)-Substanz gaben, im offnen Rohr im Schiffchen verbrannt, 0,0603 Grm. H_2O u. 0,3385 Grm. CO_2.

2. 0,3132 Grm. derselben (β)-Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 58,1 Ccm. N bei 14° und 750 Mm. Druck.

3. 0,0775 Grm. der bei 168° schmelzenden (α)-Substanz gaben 14,5 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		β-Verb.:	α-Verb.:
H	3,82	3,67 %	—
C	50,38	50,63 „	—
N	21,37	21,50	21,55 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigten sich auch hier denen der Meta-Verbindungen entsprechend.

13,80 Grm. bei 18° gesättigter Lösung enthielten 0,07 Grm. der β-Verbindung in Benzol gelöst.

18,95 Grm. bei 18° gesättigter Lösung enthielten 0,03 Grm. der α-Verbindung in Benzol gelöst. Es lösen demnach von der

	β-Verbindung:	α-Verbindung:
100 Grm. Benzol bei 18°	0,51 Grm.	0,16 Grm.

Die Löslichkeit ist also bei weitem geringer als die der Meta-Modificationen; das Verhältniss der Löslichkeit der β-Verbindung zu derjenigen der α-Verbindung ist hier etwa nur 3 : 1, während es in der Meta-Reihe 12 : 1 war.

Der saure Charakter des Esters wurde festgestellt durch Darstellung und Analyse von Salzen.

Salze.

Das Kalisalz krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung ohne Krystallwasser in mikroskopischen Nädelchen, die intensiv blaue Interferenzerscheinungen zeigen. Die Lösung des Salzes ist dunkelkirschroth und zeigt braune Fluoreszenz. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in voluminösen, braunen Flockenaggregaten, anscheinend mit viel Krystallwasser, was schon beim Absaugen entweicht. Beim Zerreiben des entwässerten, braunen Salzes treten auch die blauen Interferenzerscheinungen auf. Das Kalisalz rein krystallisirt zu erhalten, war nicht möglich, daher wurde für die Analyse das Silbersalz folgendermassen dargestellt.

1 Grm. Ester wurde in der äquivalenten Menge verdünnter Kalilauge (alkoholisch) gelöst, dann etwas überschüssiger Ester zugegeben und mit Wasser stark verdünnt. Auf diese Weise wurde das Bestehen von freiem Alkali in der Lösung wiederum vermieden. Die filtrirte Lösung wurde dann mit Silbernitratlösung versetzt, und es fiel ein flockiger, orangefarbiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet als amorphes Pulver analysirt wurde.

0,2290 Grm. Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0680 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,27	29,66 %.

Die Analyse des Meta-Silbersalzes war leichter durchführbar, da dasselbe bei vorsichtigem Erhitzen ruhig abbrannte. Das Para-Silbersalz jedoch brennt stürmisch ab unter starkem Aufblähen der ganzen Masse. Es musste daher sehr vorsichtig

von oben erhitzt werden, so dass die Wärmestrahlung des glühenden Deckels die Verbrennung bewirkte. Das Kalisalz verpuffte auf dem Platinblech momentan unter Hinterlassung von viel kohligem Rückstand.

Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-ortho-Nitrobenzolchlorid.

Zur Darstellung der Ortho-Verbindungen wurde ebenfalls das oben angegebene Verfahren angewandt und lieferte dieselben günstigen Resultate. Das Rohprodukt fiel direct in Blättchen krystallisirt aus und wurde gereinigt, abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt hatte den Schmelzp. 124°—125° und wurde analog den vorhergehenden Produkten behandelt. Von der filtrirten alkoholischen Kalisalzlösung wurde ein Theil in überschüssige, verdünnte, wässrige Salzsäure gegossen, wodurch ein hellgelber, ziemlich grobkörniger Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 120° bis 122° zeigte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol zu wiederholten Malen wurde die Substanz in ziemlich grossen, anscheinend triklinen Krystallen von schuppenartiger Form erhalten und zeigte in diesem reinen Zustand einen Schmelzpunkt von 116°. Durch Erhitzen der Substanz auf 130° und nachheriges Erkalten wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Erst beim Erhitzen auf 160° änderte sich der Verflüssigungspunkt und ergab sich nach dem Erkalten als 145°—146° Demnach scheint hier wiederum die labile (α)-Modification vorzuliegen, welche durch Erhitzen auf 160° in die stabile übergeht. Um diese stabile (β)-Verbindung zu erhalten, wurde in den andern Theil der Kalisalzlösung wiederum CO_2 eingeleitet und mit Wasser stark verdünnt. Der nach längerer Zeit ausgefallene Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet und schmolz dann bei 145°. Er löste sich ebenso wie der HCl-Niederschlag leicht in Alkohol und Benzol und wurde aus Benzol in wunderbar glänzenden, prächtig ausgebildeten, monoklinen Prismen von erheblicher Grösse krystallisirt erhalten. Die Krystalle zeigten eine ganz besondere Neigung zur Zwillingsbildung. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ergab sich als 146°. Demnach scheinen auch hier

wieder die beiden isomeren Modificationen vorzuliegen, deren eine, (α), bei 116° schmelzend, durch Erhitzen auf 160° in die andere, (β), bei 146° schmelzend, übergeführt wurde. Die fein zerriebenen und bei 110° getrockneten Substanzen (durch Toluoldampf erhitztes Luftbad wegen des wenig höher liegenden Schmelzpunktes der α-Verbindung) wurden analysirt und ergaben die folgenden Werthe. (Verbrennung wieder im offnen Rohr (CuO) und mit Porzellanschiffchen vorgenommen.)

1. 0,1870 Grm. Substanz (β-Verbindung, bei 146° schmelzend) gaben 0,0625 Grm. H_2O und 0,3485 Grm. CO_2.

2. 0,1705 Grm. der β-Verbindung gaben bei der Stickstoffbestimmung 32,2 Ccm. N bei 17° und 754 Mm.

3. 0,2550 Grm. der α-Verbindung gaben bei der Stickstoffbestimmung 48,6 Ccm. N bei 19° und 753 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		β-Verbind.:	α-Verbind.:
H	3,82	3,71 %	—
C	50,38	50,82 „	—
N	21,37	21,70 „	21,65 %.

Die Analysen ergaben also wiederum dasselbe Resultat, dass in den beiden Verbindungen die isomeren Substanzen der Ortho-Reihe vorliegen. Das Molekül hat wiederum, wie sich aus der Farbe der Lösung des Esters in alkoholischem Kali ergiebt, einen sauren Charakter, der sich durch Bildung von Salzen bestätigte. Analog den vorhergehenden Fällen wurden auch hier Löslichkeitsbestimmungen in Bezug auf Benzol vorgenommen und ergaben ein ganz abweichendes, interessantes Resultat. Es enthielten:

3,35 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der β-Verbindung in Benzol 0,12 Grm. Substanz.

3,01 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der α-Verbindung in Benzol 0,26 Grm. Substanz.

Demnach lösen bei dieser Temperatur von der

	β-Verbindung:	α-Verbindung:
100 Grm. Benzol	3,75 Grm.	9,49 Grm.

Also ein Verhältniss der Löslichkeit der β-Verbindung zu der der α-Verbindung etwa wie 4 : 9. Eine als möglich zu vermuthende Ueberführung der Ortho-Verbindung in die Para-Modification, wie z. B. bei der Phenolmonosulfosäure, fand beim Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen nicht statt.

Salze.

Der Ester löste sich in alkoholischer, verdünnter Kalilauge leicht mit intensiv dunkelrother, congoartiger Farbe unter Bildung des Kalisalzes. Das Salz wurde aus der heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in prachtvoll metallisch glänzenden, violettbraunen Blättchen krystallisirt erhalten, die keinen Krystallwassergehalt zeigten. Von dem reinen, mehrmals umkrystallisirten Kalisalz wurde 1 Grm. in destillirtem Wasser gelöst (wiederum Zusatz von freiem Ester) und die Lösung wurde kalt mit Silbernitratlösung versetzt, wodurch das schmutzig gelb aussehende Silbersalz in dicken Flocken ausfiel. Abgesaugt und gewaschen wurde es nach dem Trocknen analysirt und zwar gaben

0,3990 Grm. Substanz 0,1170 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,27	29,33 %.

Das Ortho-Silbersalz zeigte nicht den explosiven Charakter des Para-Salzes, sondern verkohlte ruhig unter trockner Destillation.

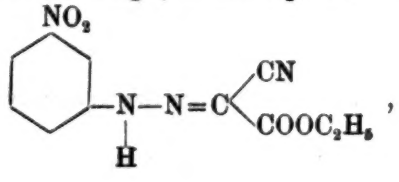
In den Salzen zeigt sich wieder der Einfluss der Stellung der Substituenten auf die Färbung. Das Meta-Kalisalz ist orangefarbig, die Lösung dunkelgelb, das Ortho-Kalisalz ist braunviolett und in Lösung congoroth, das Para-Kalisalz ist blauviolett und in Lösung violettroth. Ebenso ist ein Unterschied in der Färbung der Silbersalze zu beobachten, die auch in der Reihenfolge Meta-, Ortho-, Para-, zunimmt an Intensität. Das Para-Kalisalz wird am schwersten von CO_2 zerlegt, das Ortho-Salz am leichtesten.

Constitution und Bezeichnung.

Um die Constitution des Meta-Produktes zu erforschen, wurde der äthylirte Ester mit verdünnter, wässriger Salzsäure im Druckrohr während 3 Stunden auf 120°—130° gehalten. Die Bräunung des Rohrinhaltes zeigte die Umsetzung an. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, und der Inhalt in Wasser heiss gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden in 96procentigem Alkohol gelöst (nach dem Absaugen). Die auf dem

Uhrglase eingedampfte Lösung schied am Rande kleine, braune Kryställchen ab.[1]) Einige davon in Bezug auf den Schmelzpunkt untersucht, ergaben als solchen 61°—63°. Das von Nölting und Stricker[2]) auf andere Weise dargestellte Mono-Aethyl-meta-Nitroanilin schmilzt bei 59°—60°. Es ist also als sicher anzunehmen, dass in dem Zerlegungsprodukt dieses äthylirte Nitroanilin vorliegt, zumal da das einfache Meta-Nitroanilin erst bei 114° schmilzt. Demgemäss muss das Aethylprodukt des Esters die Aethylgruppe am Stickstoff der ursprünglichen Amidogruppe des Ausgangsmaterials enthalten haben, und es ergiebt sich daraus die Formulirung und Bezeichnung der β-Verbindungen und deren Derivaten als die folgende:

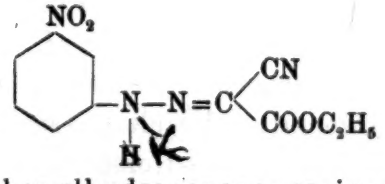
m-β-Verbindung (Schmelzp. 124°—125°) =



zu benennen als

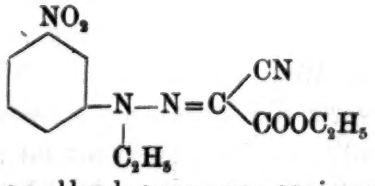
meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

m-Kaliumsalz =



Kalium-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

m-Aethylderivat =

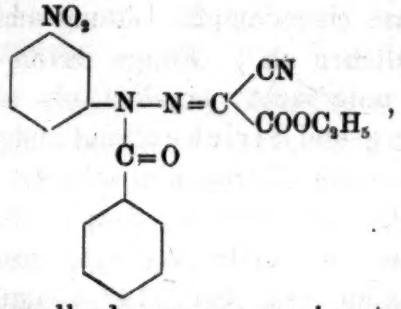


Aethyl-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

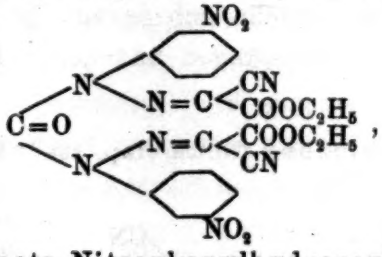
---

[1]) Beim Destilliren mit Wasserdampf ging das Produkt über und zeigte einen eigenthümlichen zimmtartigen Geruch. Der ätherische Extract des Destillates schied ebenfalls beim Verdunsten auf dem Uhrglase Kryställchen von demselben Schmelzpunkt ab.

[2]) Ber. 19, 546.

m-Benzoylderivat = 

Benzoyl-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

Produkt der Einwirkung von $COCl_2$ auf das m-Kaliumsalz = 

Carbonyl-di-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

Die Benennung der Para- und Ortho-Verbindungen würde sich in derselben Weise am besten vornehmen lassen. Ueber die Constitution der labilen Verbindungen konnte in keinem der erwähnten Fälle etwas Positives nachgewiesen werden. Es giebt in jedem Falle nur ein Kalisalz, und davon lässt sich natürlich nur eine Art von Derivaten darstellen.

Die gewonnenen Resultate zeigen als Merkwürdigkeit, dass zunächst bei der Meta-Reihe die α-Verbindung hoch, die β-Verbindung niedrig schmilzt, während die Para- und Ortho-Derivate das umgekehrte Verhalten zeigen. Ferner ergiebt sich, dass die Para-Verbindung am leichtesten die Umwandlung der α-Modification in die β-Verbindung vor sich gehen lässt, schwerer die Meta-, am schwersten die Ortho-Verbindung. Die Krystallisationsfähigkeit nimmt zu in der Reihenfolge: Para-, Meta-, Ortho-Verbindung. Die Löslichkeit in Benzol in derselben Weise. Bei den Schmelzpunkten ist die Differenz zwischen den Verflüssigungsgrenzen der jeweiligen α- und β-Verbindung am geringsten in der Meta-Reihe, am grössten in der Ortho-Reihe. Eine Nebeneinanderstellung der Schmelzpunkte und Löslichkeiten in Benzol giebt uns nur die Regelmässigkeit, dass die Löslichkeit zunimmt mit abnehmendem

Schmelzpunkt sowohl des Condensationsproduktes wie des Ausgangsmaterials. Die Constitution der β-Verbindungen ist bewiesen durch die Spaltung des Meta-Aethylproduktes, und da die gleichen physikalischen Erscheinungen beim Schmelzen, d. h. die Ueberführbarkeit der α- in die β-Modification, bei allen drei Reihen auftreten, so ist anzunehmen, dass auch die anderen β-Verbindungen als Hydrazone aufzufassen sind. Das Verhalten der wässrigen Kalisalzlösungen (1 : 300) vor dem Spectroskop war interessant. Eine 10 Mm. starke Schicht der angegebenen Lösungen von den drei Kalisalzen absorbirte:

Meta-Salz: Blau und Violett vollständig.

Para-Salz: Gelb, Grün, Blau und Violett vollständig, Orange theilweise.

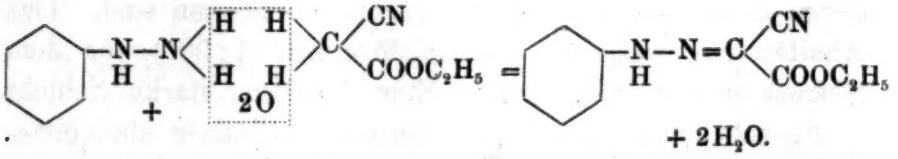
Ortho-Salz: Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett vollständig.

Polarimetrisch untersucht ergaben sich alle drei Kalisalze, wie zu erwarten war, als inactiv.

	Schmelzp. des Esters	Schmelzp. des ursprüngl. Anilins	Löslichkeit in 100 Grm. Benzol bei 18°	Farbe des entwässert	Kali-Salzes in Lösung
Ortho-Verb. α	116°	71°	9,49 Grm.	braun-violett	dunkelroth
Ortho-Verb. β	146°		3,75 „		
Meta-Verb. α	137°	114°	0,484 Grm.	intensiv roth	orange
Meta-Verb. β	125°		5,705 „		
Para-Verb. α	168°	147°	0,16 Grm.	blau-violett	violettroth mit brauner Fluoresc.
Para-Verb. β	184°		0,51 „		

Weitere Untersuchungen, sowohl in Bezug auf Einwirkung von Reductionsmitteln auf die vorgenannten Ester, wie auch über Einwirkung von Cyanessigester auf Diazophenole sind im Gange. Um für Krückeberg's Phenylhydrazoncyanessigester noch einen Beweis der Constitution zu bringen, versuchte ich, ihn zu erhalten durch gleichzeitige milde Oxydation von Phenylhydrazin und Cyanessigester unter Eiskühlung und starkem Rühren sowohl mit Kaliumpermanganat, wie auch mit Ferricyankalium und

mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Im letzteren Falle trat Geruch von Benzol[1]) auf und ein gelber Niederschlag, welcher jedoch nicht mit Krückeberg's Hydrazon zu identificiren war. Ebenso waren die beiden anderen Versuche erfolglos. Die Reaction war gedacht in folgender Weise:



In dem Manganschlamm war eine gelbe, alkohollösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz enthalten, welche jedoch bei 66°—67° schmolz, nicht wie der Phenylhydrazoncyanessigester bei 82°. Ferricyankalium gab ebenfalls kein Resultat.

Ueber complexe Metallbasen;

von

N. Kurnakow.

Erste Abhandlung.

(Fortsetzung aus Bd. **50**, 481—507.)

Kapitel II. Constitution der Metallsalze der Thiamide.

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Tetrathioharnstoffsalze $PtX_2 . 4CSN_2H_4$ und gemischten Verbindungen:

$PtCl_2 . 2CSN_2H_4 . 2NH_3$ und $PtCl_2 . 2CSN_2H_4 . 2C_5H_5N$,

gehören unzweifelhaft zum Typus der Ammoniaksalze der ersten Base von Reiset $PtX_2 . 4NH_3$.

Der gemeinsame Typus, sowie die Fähigkeit des Thioharnstoffs, das Ammoniak in gemischten Salzen zu ersetzen, weisen darauf hin, dass die Thioharnstoffbasen und Ammoniumbasen eine analoge Constitution besitzen; wir müssen daher diese beiden Körperklassen als Salze eines complexen Ammo-

[1]) Wurster, Phenylhydrazin u. Wasserstoffsuperoxyd, Ber. 20, 2633.

niums betrachten. Oben haben wir gesehen, dass die Eigenschaften der Thioharnstoffverbindungen dieser Vorstellung durchaus entsprechen; in den genannten Verbindungen verhält sich der Thioharnstoff, das Amid der Thiokohlensäure, ähnlich dem Hydroxylamin und anderen sehr schwachen Stickstoffbasen.

Dennoch bietet die bemerkenswerthe Beständigkeit der Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen, sowie die Leichtigkeit, mit welcher dieselben sich bilden, charakteristische Eigenthümlichkeiten dar, die einen scharfen Unterschied von den reinen Ammoniumverbindungen ergeben. Das nähere Studium dieser Eigenthümlichkeiten zeigt uns, verbunden mit den Eigenschaften des Thioharnstoffs selbst, interessante Verhältnisse, die uns ein lehrreiches Beispiel der nahen Beziehungen zwischen den mineralischen und kohlenstoffhaltigen Körpern bieten.

Vor allem fällt in die Augen, dass der Thioharnstoff $NH_2.CS.NH_2$ in seinen Verbindungen mit Säuren und Salzen als einsäurige Base auftritt, obgleich er zwei Amidogruppen enthält. Die eine derselben dient offenbar nur zur Verstärkung der basischen Eigenschaften des Thioharnstoffs, ohne einen Einfluss auf die Anzahl der aufzunehmenden Säureäquivalente zu besitzen.

Ferner weist das ganze Verhalten der erwähnten Verbindungen darauf hin, dass das Schwefelatom des Thioharnstoffs einen unmittelbaren Antheil an dem Vorgang der Anlagerung verschiedener Körper an den Thioharnstoff nimmt. Schon Rathke[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass vorwiegend diejenigen Metalle mit Thioharnstoff beständige Verbindungen liefern, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, oder welche, mit anderen Worten, beständige, durch Säuren nicht zerlegbare Schwefelmetalle bilden. Andererseits werden durch Ersatz des Schwefels im Thioharnstoff durch andere Atomgruppen Körper erhalten, bei welchen die Additionsfähigkeit entweder stark herabgemindert oder gar völlig vernichtet ist. So giebt z. B. der gewöhnliche Harnstoff, der statt Schwefel Sauerstoff enthält, mit Salzen nur sehr unbe-

[1]) Rathke, Ber. 17, 307 (1884).

ständige Verbindungen, die durch Wasser und Säuren leicht zersetzt werden[1]), während die Beständigkeit gegen Säuren gerade eins der charakteristischsten Merkmale der Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallen ist.

Ersetzt man den Schwefel im Thioharnstoff durch die Imidogruppe NH, so erhält man das Guanidin

$$NH_2 . C(NH) . NH_2,$$

eine sehr starke, einsäurige Base, die nach ihrer basischen Energie zwischen den Alkalien und Ammoniak steht.[2])

Trotz vielfacher Versuche ist es mir bisher nicht gelungen, Verbindungen des Guanidins mit $PtCl_2$ und anderen Salzen (abgesehen von Palladiumsalzen) zu erhalten. Das Guanidin reagirt hier ganz anders als Thioharnstoff und sein Verhalten erinnert an das der Alkalien und quartären Ammoniumbasen unter denselben Bedingungen. So erhält man z. B. bei der Einwirkung von freiem oder kohlensaurem Guanidin auf eine siedende Lösung von K_2PtCl_4 einen grünlich-schwarzen Niederschlag (von Platinoxydul), der sich in Salzsäure mit rothbrauner Farbe löst. Mit den Salzen von Cobalt und Kupfer entstehen Niederschläge der entsprechenden Hydrate, resp. Carbonate, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind. Kohlensaures Kupfer löst sich bei vorsichtigem Erwärmen in einem Ueberschuss von kohlensaurem Guanidin zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Doppelsalz von kohlensaurem Kupfer und kohlensaurem Guanidin als blaues Krystallpulver ausscheidet. Dies Doppelsalz hat eine analoge Zusammensetzung, wie die von Deville[3]) untersuchten Doppelsalze mit Kalium- und Natriumcarbonat.

A. W. Hofmann[4]) erwähnt u. A. eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgNO_3 . CH_5N_3$, die bei der Einwirkung

---

[1]) Eine grössere Beständigkeit besitzt scheinbar die Base, deren chromsaures Salz von Sell durch Einwirkung von $CrOCl_2$ auf Harnstoff erhalten wurde. (JB. 1882, 381). Das grüne Chlorid dieser Base hat die Zusammensetzung $CrCl_3 . 6CON_2H_4 + 3H_2O$, entsprechend dem Typus der Luteochromverbindungen. Nach meinen Beobachtungen bildet sich das genannte Chromat auch durch Einwirkung von Chromsäure auf Harnstoff.

[2]) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. **2**, 891.

[3]) H. St. Claire-Deville, Ann. chim. [3] **33**, 75, 102.

[4]) A. W. Hofmann, Ber. **1**, 146.

von salpetersaurem Guanidin auf Silbernitrat entsteht. Die vorgeschlagene Bildungsgleichung:

$$CH_5N_3 . HNO_3 + AgNO_3 = AgNO_3 . CH_5N_3 + HNO_3,$$

hat jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da eine Abspaltung von HNO_3 unter gegebenen Bedingungen kaum denkbar ist, um so weniger, als das salpetersaure Guanidin gegen Wasser beständig ist. Allerdings scheiden sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen von salpetersaurem Guanidin und salpetersaurem Silber weisse, nadelförmige Krystalle ab, deren Zusammensetzung je nach der vorhandenen Menge der einzelnen Componenten schwankt, aber die Reaction der Lösung bleibt dabei stets neutral; daraus geht hervor, dass freie Salpetersäure nicht vorhanden ist und dass der gebildete Niederschlag ein salpetersaures Doppelsalz von Silber und Guanidin ist. Der Niederschlag, den ich durch Vermischen der Lösungen gleicher Moleküle der Componenten erhielt, gab mir bei der Analyse 46,61% Ag, während die Verbindung

$$2AgNO_3 . CH_5N_3 . HNO_3$$

46,75% Ag enthält; dies entspricht so ziemlich dem von Hofmann für die Formel $AgNO_3 . CH_5N_3$ [1]) berechneten Gehalt (47,16%). Beim Eintritt von Säureresten in das Molekül des Guanidins verschwinden die basischen Eigenschaften des letzteren, die Fähigkeit des Zusammentritts mit Metallsalzen tritt dagegen mehr hervor; so geben z. B. Glycocyamidin, Kreatin und Kreatinin charakteristische Niederschläge mit $ZnCl_2$ und $CdCl_2$; diese Körper werden jedoch durch starke Säuren zersetzt und erinnern in ihren Eigenschaften an die Verbindungen des gewöhnlichen Harnstoffs mit Metallsalzen.[2])

Das Studium der Einwirkung von Alkylhaloïden auf Thioharnstoff liefert uns einen weiteren Grund für die Annahme,

---

[1]) Die salpetersauren Doppelsalze von Silber mit den Metallen der Alkalien von der allgemeinen Formel $AgNO_3 . MNO_3$ (worin M=K, Rb, Cs und NH_4) sind von Ditte untersucht worden (Ann. Chim. [6] 8, 418).

[2]) *Diphenylguanidin* (Melanilin) liefert die Verbindung $AgNO_3 . C_{13}H_{13}N_3$ (Hofmann, Ann. Chem. 67, 137); aus *Aethylallylphenylguanidin* erhielt Forster (Ann. Chem. 175, 41) die Verbindung $HgCl_2 . C_{12}H_{17}N_3 + H_2O$, die verhältnissmässig beständig ist, da sie aus salzsauren Lösungen auskrystallisirt. Es befähigt also die Einführung von einer oder zwei Phenylgruppen das Guanidin ebenfalls zur Verbindung mit Metallsalzen.

dass der Schwefel zunächst den Angriffspunkt für die reagirenden Körper bildet.

In Berücksichtigung der grossen Wichtigkeit dieser Reaction zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage, will ich bei ihr etwas länger verweilen. Die hierbei entstehenden Körper haben für die Metallverbindungen des Thioharnstoffs dieselbe Bedeutung, wie ihrer Zeit die von A. W. Hofmann entdeckten Salze der substituirten Ammoniumbasen sie für die Ammoniak-Metallbasen besassen.

In den Jahren 1874 und 1875 erhielt Claus[1]) bei seinen Studien über die Einwirkung von Aethylbromid und Aethyljodid auf Thioharnstoff anstatt des erwarteten Aethylthioharnstoff die jod- und bromwasserstoffsauren Salze einer neuen Base, die sich äusserst leicht unter Bildung von Merkaptan zersetzte. Die Bildung des letzteren bewies, dass die Aethylgruppen nicht mit dem Stickstoff, sondern mit dem Schwefel verbunden sind. Darum gab Claus den Produkten der Aneinanderlagerung gleicher Moleküle von Thioharnstoff und Aethyljodid die folgenden Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{<}^{J}_{S\,.\,C_2H_5} \\ | \\ NH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \text{II.}\quad \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{=}S{<}^{J}_{C_2H_5}\,, \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

ohne sich für die eine oder die andere dieser Formeln zu entscheiden.[2]) Diese Verbindungen erweckten in der Folge das Interesse einer ganzen Reihe von Chemikern und bildeten den Gegenstand zahlreicher Arbeiten, durch welche ihre Constitution mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt wurde.[3])

Die freie Base, die den Salzen von Claus entspricht, ist der erste Vertreter der sehr umfangreichen Klasse der isomeren Thioharnstoffe, die man der Kürze wegen als Isothioharnstoffe bezeichnen kann. Nach der Ansicht von Rathke

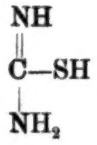
---

[1]) Claus, Ber. 7, 235; 8, 43; Ann. Chem. 179, 146.

[2]) Bei Anwendung von 2 Mol. Thioharnstoff auf 1 Mol. C_2H_5J erhielt Claus das beständigere Additionsprodukt $2\,CSNH_4\,.\,C_2H_5J$, das jedoch nicht näher untersucht wurde.

[3]) Ueber die geschichtliche Entwickelung dieser Frage siehe meine Abhandlung Journ. russ. phys. chem. Ges. 25, 594 flg.

u. A. stellen diese Körper Derivate des sogen. asymmetrischen Thioharnstoffs

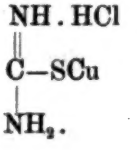


dar, der gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und einer Säure besitzt; nach der von Bernthsen[1]) für diese Klasse vorgeschlagenen Nomenklatur ist der isomere Körper als Imidothiocarbaminsäure zu bezeichnen.

Bei der Anlagerung von Alkylhaloïden (XR) erfolgt Substitution des Wasserstoffs der Gruppe SH durch die Alkylgruppe und die gebildete Halogenwasserstoffsäure tritt an den Stickstoff der Imidogruppe: $NH_2.C(SR):NH.HX$.

Man sieht leicht ein, dass ein solcher Bau des Körpers auch das Resultat einer sehr einfachen Umlagerung in den Formeln I und II von Claus sein kann.

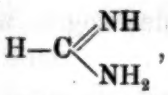
Ganz ebenso wie die Verbindungen des Thioharnstoff mit Alkylhaloïden kann man auch seine Verbindungen mit Metallsalzen betrachten. Rathke ertheilt daher der von ihm aufgefundenen Verbindung $CuCl.CSN_2H_4$ die Constitution:



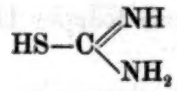
Die Eigenschaften der von mir erhaltenen complexen Platinverbindungen sind völlig entsprechend einer solchen Constitution. Es muss nur erwähnt werden, dass die von Bernthsen vorgeschlagene Benennung Imidothiocarbaminsäure nicht sehr glücklich gewählt ist, da die Substitutionsprodukte deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen. Diese letzteren sind unzweifelhaft durch die Anwesenheit der Amidingruppe $C(NH)NH_2$ bedingt. Meiner Meinung nach wäre es besser, den Isothioharnstoff als Merkaptanderivat des Methenylamidins (Formamidins) zu betrachten:

---

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. 211, 93.



Formamidin



Isothioharnstoff.

Zu demselben Resultat gelangen wir, wenn wir im Methylmerkaptan die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch die dreiwerthige Gruppe $\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{matrix}$ ersetzen. Die Einsäurigkeit der Amidine geht auch auf den Thioharnstoff über, die Metallverbindungen des letzteren hat man zur Klasse der Merkaptide zu rechnen, die, infolge der basischen Eigenschaften der eingetretenen Amidogruppe, die Fähigkeit besitzen, mit Säuren salzartige Verbindungen zu liefern. Wie bekannt, erfolgt die Bildung der Merkaptide nach der Gleichung:

$$R.SH + MX = R.SM + HX.$$

Ganz ebenso reagirt auch der Thioharnstoff:

$$NH_2(NH)C.SH + MX = NH_2(NH)C.SM + HX,$$

die gebildete Säure HX wird jedoch durch die Amidingruppe festgehalten. Andererseits verdrängt, nach den Beobachtungen von Blomstrand[1]), Amylmerkaptan das Aethylsulfid aus dem Platoäthylsulfinchlorid α-$PtCl_2.2S(C_2H_5)_2$ nach der Gleichung:

$$PtCl_2.2S(C_2H_5)_2 + 2HS.C_5H_{11} = Pt(SC_5H_{11})_2 + 2HCl + 2(C_2H_5)_2S.$$

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass eine analoge Reaction auch mit Thioharnstoff erfolgt; dieses verdrängt ebenfalls die Aethylsulfidgruppe und liefert das gelbe Salz $PtCl_2.4CSN_2H_4$.

$$\alpha\text{-}PtCl_2.2S(C_2H_5)_2 + 4CSN_2H_4 = PtCl_2.4CSN_2H_4 + 2S(C_2H_5)_2.$$

Gemischte Platinverbindungen konnte ich hierbei nicht erhalten.

Im Allgemeinen bildet Thioharnstoff Verbindungen vorzugsweise mit den Metallen, deren Merkaptidderivate eine gewisse Beständigkeit besitzen; es rührt der Umstand, dass wir in der Literatur keine Angaben über die Existenz von Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallen der Alkalien oder alkalischen Erden finden, unzweifelhaft daher, dass diese Verbindungen in wässriger Lösung unbeständig sind.

---

[1]) Blomstrand, dies. Journ. [2] 38, 528.

Wie bekannt, werden die Merkaptide der genannten Metalle durch Wasser zersetzt und sind nur in Gegenwart von Alkohol beständig; letzteres Lösungsmittel muss man auch benutzen, wo es sich um Darstellung der entsprechenden Thioharnstoffverbindungen handelt. Wenigstens sind die nächsten Analoga derselben, die Verbindungen des Thioharnstoffs mit Ammoniumchlorid (-bromid oder -jodid) vom Typus:

$$NH_4X \cdot 4CSN_2H_4$$

von Reynolds[1]) in Gegenwart von absolutem Alkohol erhalten worden. Gestützt auf eingehendere Untersuchung dieser Körper hält Reynolds dieselben ebenfalls für Derivate des asymmetrischen Isomeren, des Isothioharnstoffs $NH_2 \cdot C(SH) \cdot NH$, nimmt jedoch an, dass diese Verbindung derart entsteht, dass die Imidogruppe sich mit dem Stickstoffatom des Ammoniumhaloïds verbindet. Dem Salze $NH_4Br \cdot 4CSN_2H_4$ schreibt Reynolds die folgende Constitution zu:

$$[NH_2 \cdot C(SH) \cdot NH_2]_4NBr.$$

Dabei lässt der Autor die Frage unentschieden, wie die Stickstoffatome mit einander verbunden sind: ob die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und NH aufgehoben wird oder ob der Stickstoff der Imidogruppe fünfwerthig wird. Letztere Ansicht scheint nach Meinung des Autors jedoch wahrscheinlicher, wenn man die Existenz von Verbindungen mit Tetraäthylammoniumjodid und -bromid $N(C_2H_5)_4X \cdot 4CSN_2H_4$ berücksichtigt.

Nach Reynolds befindet sich also in den genannten Körpern weder der Kohlenstoff, noch auch der Schwefel in directer Verkettung mit dem Ammoniumhaloïd.

Berücksichtigt man die verhältnissmässig geringe Beständigkeit der Merkaptide der Alkalimetalle (und des Ammoniums), so lässt sich schwer sagen, welche Bedingungen zur Bildung mehr beständiger Verbindungen erforderlich sind: die problematische Bindung der Imidogruppe an das Ammonium oder die Verknüpfung des Schwefelatoms mit dem Ammonium, wie bei den Merkaptiden? Entscheidet man sich für die erstere Annahme, so müssen die Verbindungen $NH_4 \cdot nCSN_2H_4$ in

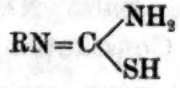
[1]) Reynolds, Chem. Soc. **53**, 857; **59—60**, 383.

eine besondere Gruppe gebracht werden, da sie in ihrer Constitution sich dann von den anderen Thioharnstoffverbindungen, in denen die Bindung der Metalle an den Schwefel keinem Zweifel unterliegt, unterscheiden.[1])

Man muss hierzu jedoch bemerken, dass das vorhandene factische Material keinen Grund zu einer solchen Trennung bietet, um so weniger, als die Argumentation Reynolds' zu Gunsten seiner Ansicht keine überzeugende ist.

Der Dubliner Forscher begründet seine Meinung hauptsächlich durch folgende zwei Punkte[2]):

1. Geht man von mono- oder disubstituirten Thioharnstoffen aus, so gelingt es nicht, eine Verbindung mit Ammoniumchlorid zu erhalten. Nimmt man an, dass die Monosubstitutionsprodukte nach der Formel:



constituirt sind, so ist nach Reynolds[3]) durch die Substitution des Wasserstoffs der Imidogruppe durch Alkyle und andere positive Radicale die Fähigkeit, Additionsprodukte zu liefern vernichtet; folglich ist diese Fähigkeit eine Function der Imidogruppe.

2. Keine einzige der Di- und Triäthylammoniumbromidverbindungen spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge oder einer alkalischen Bleioxydlösung auf 100° Merkaptan, Aethylsulfid oder deren Zersetzungsprodukte ab.

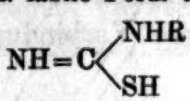
Selbst wenn man die vom Autor für den monosubstituirten Thioharnstoff vorgeschlagene Formel acceptirt, bleibt es unverständlich, auf welche Weise die Anwesenheit einer Alkyl-

---

[1]) Die Löslichkeit des Diphenylthioharnstoffs in Alkalien (Rathke) deutet auf eine mögliche Bildung der entsprechenden Merkaptide hin.

[2]) Reynolds, Chem. Soc. 59—60, 394—395.

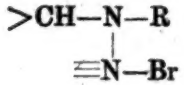
[3]) Andere Forscher, z. B. Hantzsch, Traumann, Gabriel, welche die Umwandlung der monosubstituirten Thioharnstoffe studirt haben, nehmen für die sogen. labile Form derselben die Formel



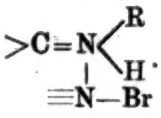
an, wonach der Imidwasserstoff intact bleibt.

gruppe in der Imidogruppe die Additionsfähigkeit vernichten kann. Man erkennt leicht, dass bei einer Wechselwirkung zwischen NR und Ammoniumchlorid nach dem Schema von Reynolds die Alkylgruppe bei demselben Stickstoffatom bleibt, mit dem sie anfänglich verbunden war:

I.



II.



Ausserdem zeigen die Untersuchungen von Will[1]), Rathke[2]), Hofmann[3]) und mir unzweifelhaft, dass Verbindungen der substituirten Thioharnstoffe mit Metallsalzen existiren, nur ist es zuweilen schwierig, dieselben zu isoliren, da sie leichter schmelzen und schwieriger krystallisiren, als die entsprechenden Derivate des einfachen Thioharnstoffs.

Dass keine Abspaltung von Merkaptan etc. beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt, widerspricht nicht im mindesten der Ansicht, dass die Körper $NH_2(C_2H_5)_2Br \cdot 2\,CSN_2H_4$, $NH(C_2H_5)_3Br \cdot 2\,CSN_2H_4$, $N(C_2H_5)_4Br \cdot 2\,CSN_2H_4$ salzartige Verbindungen von Amidin-Merkaptiden eines substituirten Ammoniums sind. Bei einer derartigen Struktur steht die Alkylgruppe nicht in directer Bindung mit dem Schwefel und es ist mithin kein Grund für die Bildung von Merkaptan als erstem Zersetzungsprodukt vorhanden.

Im Gegentheil scheint mir in der Existenz dieser Verbindungen einer der gewichtigsten Gründe vorzuliegen, sich gegen die Reynolds'sche Formel zu erklären. Es ist doch wohl sehr schwer, den Zusammentritt von Thioharnstoff mit einem substituirten Ammoniumhaloïd, wie $N(C_2H_5)_4Br$, anzunehmen, wenn man nicht zu der wenig wahrscheinlichen Annahme seine Zuflucht nehmen will, dass hier ein Platzwechsel der Alkylgruppen stattfindet. Augenscheinlich finden hier dieselben Beziehungen statt, welche wir bei den complexen Metallverbindungen des Triäthylamins, Pyridins etc. antreffen.

---

[1]) Will, Ann. Chem. 52, 11.
[2]) Rathke, Ber. 17, 304.
[3]) A. W. Hofmann, das. 5, 242.

Da Ammoniak und Thioharnstoff einander in ihren Verbindungen mit Salzen vertreten können, so muss man die von Reynolds erhaltenen Körper $NH_4Br . n CSN_2H_4$ als die nächsten Analoga der Verbindungen von Ammoniumhaloïden mit Ammoniak, $NH_4X . n NH_3$, betrachten, wo n zwischen 1 und 6 schwankt (Troost, Roozeboom, Kurilow).

Im Bd. 50, S. 498—501, habe ich gezeigt, dass die Thioharnstoffe, die sich nach der Hofmann'schen Reaction bilden und in denen man das Vorhandensein der Gruppe SH durch tautomere Umwandlung annehmen kann, leicht Verbindungen mit $PtCl_2$ eingehen. Geht man jedoch von den Isomeren aus, bei denen der bewegliche Wasserstoff der Gruppe SH schon durch Alkyle ersetzt ist, so beobachtet man andere Erscheinungen: so reagirt nach meinen Beobachtungen Methyl-Diäthyl-Isothioharnstoff[1]) $NH(C_2H_5) . C(SCH_3) : N . C_2H_5$ (aus dem Additionsprodukt von symm. Diäthylthioharnstoff und CH_3J durch Natron ausgeschieden) mit einer Lösung von K_2PtCl_4 nur allmählich, indem nach einigen Stunden ein gelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher, amorpher Niederschlag entsteht. Der erhaltene Körper enthält Schwefel und Spuren von Chlor und Stickstoff; diese Anzeichen, verbunden mit dem procentischen Gehalt an Platin, beweisen die Bildung des Platinderivats $Pt(SCH_3)_2$ des Methylmerkaptans in nicht völlig reinem Zustande. Die leichte Abspaltung von Merkaptanen ist bekanntlich eine der charakteristischsten Eigenschaften der Isothioharnstoffe, welche eine Alkylgruppe an Schwefel gebunden enthalten.[2])

Triäthyl-Isothioharnstoff,

$$NH(C_2H_5) . C(SC_2H_5)N . C_2H_5$$

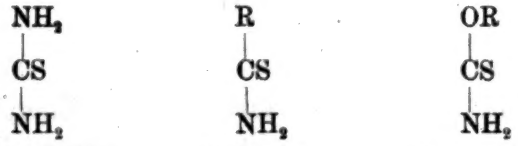
---

[1]) Methyljodid und Diäthylthioharnstoff (dargestellt aus Aethylsenföl und Aethylamin) liefern beim Vermischen in molekularem Verhältniss, im Rohr, anfangs eine farblose Lösung; darauf tritt eine von bedeutender Wärmeentwicklung begleitete heftige Reaction ein und die erhaltene dicke Flüssigkeit erstarrt bald zu einer Krystallmasse. Beim Behandeln der wässrigen Lösung des Produkts mit Natronlauge erhält man die freie Base in Form eines gelben Oels mit charakteristischem Hummergeruch, das sich in reinem Wasser ziemlich schwer löst (vergl. Noah, Ber. 23, 2195).

[2]) Claus, Bernthsen, Will u. A.

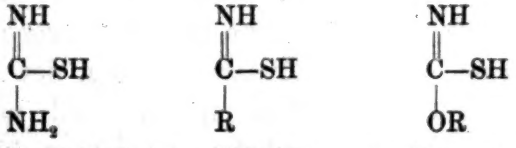
(aus Diäthylthioharnstoff und C_2H_5J) liefert unter denselben Bedingungen mit K_2PtCl_4 das Plato-Aethylmerkaptid $Pt(SC_2H_5)_2$.

Das vorhandene experimentelle Material zeigt uns, dass wir die Amidogruppe des Thioharnstoffs durch andere einwerthige Radicale (R, RO) ersetzen können, wobei wir zu neuen Körperklassen gelangen, in denen die Fähigkeit, sich mit Alkylhaloïden zu verbinden, nicht minder scharf ausgeprägt erscheint, als bei dem Thioharnstoff:



Thioharnstoff Thiamide Thiourethane.

Alle diese Körper enthalten die Gruppe $NH_2.CS$ der Thiocarbaminsäure, in welcher der Wasserstoff tautomere Umlagerungen einzugehen fähig ist.[1]) Die hierbei entstehenden isomeren Körper verhalten sich zu den ursprünglichen, wie Isothioharnstoff zu Thioharnstoff:



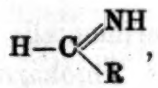
Isothioharnstoff Isothiamide Isothiourethane.

Diese Isomeren sind in freiem Zustande unbeständig, existiren jedoch in Form von Derivaten, die durch Austausch des Wasserstoffs der Gruppe SH gegen Alkyle oder Metalle entstehen. Aehnlich dem Isothioharnstoff kann man dieselben

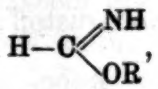
---

[1]) Dieser Thiocarbaminsäurerest ist auch in den Thioxaminsäureestern $NH_2.CS.COOR$ enthalten, die Weddige durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanameisensäureester erhalten hat (dies. Journ. [2] **9**, 133; **10**, 200). Nach meinen Beobachtungen reagirt der Thioxaminsäure-Aethylester rasch mit K_2PtCl_4, indem dabei braungelbe, leicht schmelzbare Körper entstehen, die Platin enthalten, leicht löslich in Alkohol sind und sich leicht zersetzen. Zwei Thiocarbaminsäurereste enthält der Rubeanwasserstoff $NH_2.CS.CS.NH_2$, dessen Verhalten gegen Platinsalze ich leider nicht die Möglichkeit hatte, zu untersuchen.

als Merkaptanderivate betrachten, und zwar die Isothioamide als Derivate der Imidoaldehyde,



die bisher in freiem Zustande noch nicht bekannt sind, und die Isothiourethane als Derivate der Formimidoäther,



deren Entdeckung wir Pinner[1]) verdanken. Die genannten Körper sind einsäurige Basen, ihre basische Energie ist jedoch viel schwächer, als die der Amidine, was natürlich seinen Einfluss auf die Beständigkeit der Salze der ihnen entsprechenden Merkaptide hat.

Wird die Fähigkeit des Thioharnstoffs, Additionsprodukte mit Metallsalzen zu liefern, durch die Anwesenheit der Gruppe $CS.NH_2$ oder C(NH)SH bedingt, so müssen offenbar die Thioamide und Thiourethane dieselbe Fähigkeit besitzen. Die von mir angestellten Versuche bestätigen diese Annahme aufs Beste. Dabei zeigt sich zwischen den Metallverbindungen der genannten Körper ein enger Zusammenhang, der für die völlig analoge Constitution derselben spricht und neues Beweismaterial für die oben angeführten Ansichten über den Bau der complexen Thioharnstoffbasen liefert.

Untersucht wurde das Verhalten von K_2PtCl_4 und anderen Salzen zu den einfachsten Vertretern der Thiamide und Thiourethane, nämlich zu Thiacetamid $NH_2.CS.CH_3$ und zu Xanthogenamid $NH_2.CS.OC_2H_5$.

Metallverbindungen des Thiacetamids.

Ueber das Verhalten des Thiacetamids gegen Metallsalze finden wir in der Literatur nur kurze Notizen von Bernthsen[2]) und A. W. Hofmann.[3]) Mit Quecksilberchlorid liefert

[1]) Pinner, Ber. 16, 354, 1644.
[2]) Bernthsen, Ann. Chem. 192, 48.
[3]) Hofmann, Ber. 11, 340.

Thiacetamid eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die in Nadeln krystallisirt und nicht näher untersucht wurde. Mit Silbernitrat entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von Ag_2S; mit Platinchlorid erhielt Hofmann eine hellgelbe Verbindung, die sich als Ammoniumplatinchlorid erwies. Aus diesen Angaben lässt sich nur auf die leichte Zersetzlichkeit des Thiacetamids durch Wasser schliessen.

Bei Anwendung alkoholischer Lösungen gelang es mir, eine ganze Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche beweisen, dass die Fähigkeit, Metallsalze anzulagern, beim Thiacetamid nicht weniger entwickelt ist, als beim Thioharnstoff. Die Verbindungen beider Körper gehören zu einem und demselben Typus, haben gemeinsame Reactionen und sind in einzelnen Fällen einander sogar äusserlich sehr ähnlich; jedoch sind die complexen Thiacetamidsalze weniger beständig, besonders in Gegenwart von Wasser.

Am meisten charakteristisch erwiesen sich auch hier die Platinverbindungen $PtX_2 . 4(CH_3 . CS . NH_2)$, die zum Typus der Salze der ersten Base von Reiset gehören.

Zur Darstellung des Chlorids $PtCl_2 . 4\,Ac$ ($Ac = CH_3 . CS . NH_2$) bedient man sich am besten folgenden Verfahrens: Man versetzt eine warme, alkoholische Lösung von 4 Mol. Thiacetamid[1]) allmählich mit einer warmen, verdünnten Lösung von K_2PtCl_4 (etwas weniger als 1 Mol.). Die ersten Tropfen der Kaliumplatinchlorürlösung bewirken eine gelbliche Färbung der Lösung, darauf folgt reichliche Ausscheidung eines glänzenden, hellgelben Krystallpulvers. Der Niederschlag ist völlig einheitlich und erscheint unter dem Mikroskop als aus durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen bestehend. Seine Zusammensetzung stimmt auf die Formel $PtCl_2 . 4\,Ac$.

1. 0,3341 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1148 Grm. Pt.
2. 0,4001 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1373 Grm. Pt.
3. 0,3402 Grm. gaben nach Volhard 0,0403 Grm. Cl.
4. 0,2640 Grm. gaben nach der Oxydation durch Brom 0,4354 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Zur Bereitung des Thiacetamids bediente ich mich der in letzter Zeit von Hantzsch verbesserten (Ann. Chem. 250, 264) Methode von Hofmann.

	Berechnet für $PtCl_2 . 4(CH_3.CS.NH_2)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
Pt	34,45	34,43	34,32 %	—	—
Cl	12,55	—	—	12,65 %	—
S	22,62	—	—	—	22,63 %.

Das gelbe Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und wird aus seiner gelben Lösung durch concentrirte Salzsäure unverändert gefällt. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt leicht Bräunung und Zersetzung ein; dasselbe findet statt, wenn man die Lösungen längere Zeit bei mittlerer Temperatur stehen lässt. In trocknem Zustande ist das Salz sehr beständig und lässt sich unverändert aufbewahren.

Eine frisch bereitete wässrige Lösung von $PtCl_2 . 4Ac$ liefert mit Na_2PtCl_6 einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag des in Wasser unlöslichen Clorplatinats, $PtCl_2.4Ac.PtCl_4$. Kaliumplatinchlorid, $NaHPO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ erzeugen allmählich amorphe, orangegelbe Niederschläge. Ammoniak und Alkalien erzeugen keinen Niederschlag; im Gegentheil löst sich das feste Salz, $PtCl_2 . 4Ac$, leicht in Alkalien zu einer hellgelben Lösung. Daraus geht hervor, dass die complexe Platothiacetamidverbindung nur eine schwache Base ist, die sich ähnlich den Oxyden von Zink, Aluminium etc. in Alkalien löst; die alkalischen Lösungen bräunen sich bald und Säuren fällen alsdann einen anderen Körper in orangegelben, amorphen Flocken aus.

Zur Bereitung des Chloroplatinats, $PtCl_2.4Ac.PtCl_4$, fällt man eine Lösung von $PtCl_2 . 4Ac$ durch Na_2PtCl_6, unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem. Der erhaltene, aus mikroskopischen, verzweigten Nädelchen bestehende, orangegelbe Niederschlag wurde möglichst rasch mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2849 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1236 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_2.2(CH_3CS.NH_2)$:	Gefunden:
Pt	43,19	43,38 %.

In trocknem Zustande lässt sich das Salz unverändert aufbewahren, in Gegenwart von Wasser und namentlich von über-

schüssigem Na_2PtCl_6 zersetzt es sich leicht, indem es braune, amorphe Körper liefert.

Erwärmt man das Salz $PtCl_2 . 4Ac$ mit concentrirter Schwefelsäure, so wird Salzsäure abgespalten, und es entsteht eine orangegelbe Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser das Sulfat, $PtSO_4 . 4Ac$, in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages ausscheidet, der sich in Wasser kaum löst.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in Form dünner, vierseitiger Täfelchen, die der entsprechenden Thioharnstoffverbindung, $PtSO_4 . 4U$, gleichen. Das Sulfat in völlig reinem Zustande zu erhalten, ist ziemlich schwierig, da bei kurzer Einwirkung der Schwefelsäure beträchtliche Mengen Chlor zurückgehalten werden, bei andauerndem Erwärmen dagegen Zersetzung eintritt, bei welcher Schwefeldioxyd gebildet wird.

Vermischt man die Lösungen von Thiacetamid und K_2PtCl_4 in der Kälte, so entsteht ein unlöslicher, röthlichgelber Niederschlag, der aus mikroskopischen, dendritischen Krystallen besteht, die in ihren Eigenschaften sehr dem Salze $PtCl_2 . 2U$ ähnlich sind. Die Analyse bewies, dass in der That das Salz $PtCl_2 . 2(CH_3 . CS . NH_2)$ in unreinem Zustande vorlag. (Gefunden: 45,54% Pt, berechnet: 47,87%.) In feuchtem Zustande tritt leicht Zersetzung ein. Aus der über dem Niederschlage befindlichen Lösung scheidet sich auf Zusatz von HCl das Salz $PtCl_2 . 4Ac$ aus.

Ganz anders reagirt Acetamid mit Kaliumplatinchlorür. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung dieser beiden Körper erhielt ich blaue und violette Farbstoffe, die Platin enthielten, und in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich waren. Ihre nähere Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, doch zeigen die vorläufigen Beobachtungen, dass auch andere aliphatische Amide, wie Propionamid, Butyramid, Capronamid, und auch einige Imide, wie z. B. Succinimid, Phtalimid, mit K_2PtCl_4 blaue Verbindungen liefern. Vielleicht findet hier eine nahe Beziehung zu den Metallderivaten des Acetamids statt, bei denen man das Metallatom als direct an den Stickstoff der Amidogruppe gebunden annimmt.[1])

[1]) Wie bekannt, kann der Wasserstoff der Amidogruppe im Acetamid gegen Silber, Quecksilber etc. ausgetauscht werden (Strecker,

Alle Metallsalze, die sich mit Thioharnstoff verbinden, reagiren auch mit Thiacetamid: so entstehen mit K_2PdCl_4 hellgelbe Prismen des Salzes $PdCl_2 . 4Ac$, die mit dem oben beschriebenen Platinsalz isomorph sind.

Kupferchlorür liefert mit Thiacetamid einige Verbindungen von der allgemeinen Formel $CuCl . nAc$, worin n bis zu 4 beträgt. Giesst man eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in eine concentrirte Lösung von überschüssigem Thiacetamid, so erscheint zuerst ein gelblich-weisser Niederschlag, der beim Umschütteln verschwindet. Die Reaction ist von einer ziemlich bedeutenden Wärmeentwickung begleitet, so dass die Flüssigkeit sich merklich erwärmt. Beim Abkühlen oder Versetzen mit Salzsäure scheidet sich das Salz $CuCl . 4Ac$ in gelblichen Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisirt man das Salz aus Alkohol um, dem etwas Thiacetamid zugefügt worden ist, da sonst Zersetzung eintritt und sich schwerer lösliche Verbindungen der niederen Typen ($n<4$) bilden. Bei allmählicher Abkühlung scheidet sich das Salz $CuCl . 4Ac$ in ziemlich grossen, durchsichtigen Prismen aus. In alkoholischer Lösung ist das Salz ziemlich beständig, beim Erwärmen mit Wasser oder namentlich mit Alkalien erfolgt Zersetzung, indem sich Kupfersulfür ausscheidet.

1. 0,4422 Grm. gaben bei der Zersetzung durch Ammoniak 0,0881 Grm. Cu_2S.

2. 0,3248 Grm. gaben bei der Zersetzung durch Ammoniak 0,0634 Grm. Cu_2S.

3. 0,1234 Grm. gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,2897 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $CuCl . 4(CH_3 . CS . NH_2)$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Cu	15,89	15,81	15,67	—
S	32,12	—	—	32,21 %

Das beschriebene Salz gehört zum Typus $CuX . 4Y$, der bei den von Rathke[1]) untersuchten analogen Verbindungen des

Frankland, Markownikow). André erhielt auch Verbindungen des Acetamids mit Chloriden von der allgemeinen Formel $MCl_2 . C_3H_5NO$, worin M = Cu, Cd, Hg (Compt. rend. 102, 115). Aber alle diese Körper werden durch Säuren zersetzt und erinnern in ihren Eigenschaften an die Metallderivate des Harnstoffs.

[1]) Rathke, Ber. 17, 299. Die thioharnstoffreichste, von Rathke beobachtete Verbindung hat die Zusammensetzung $CuCl . 3U$.

Thiocarbamids nicht beobachtet worden ist. Zu demselben Typus hat man auch die von Debus[1]) erhaltene Xanthogenamidverbindung $CuCl(NH_2.CS.OC_2H_5)_4$ zu zählen.

Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich leicht beim Schütteln mit einer alkoholischen Lösung von Thiacetamid; aus der hellgelblichen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit glänzende, farblose Nädelchen eines Gemisches verschiedener Silberverbindungen aus. Eine vorläufige Untersuchung deutete auf Anwesenheit der Salze AgCl.3Ac hin. Die Nädelchen können aus warmem Alkohol umkrystallirt werden, doch scheidet sich dabei zuweilen Ag_2S ab. $CdCl_2$ und $HgCl_2$ liefern ebenfalls complexe Verbindungen in Form prismatischer Krystalle, die sich in Alkohol leicht lösen.

Das Chlorid der zweiten Base von Reiset, $\beta.PtCl_2.2NH_3$, löst sich beim Erwärmen mit einer wässrigen Thiacetamidlösung und giebt seidenglänzende, farblose Nadeln eines gemischten Salzes, das gleichzeitig Thiacetamid und Ammoniak enthält.

Verbindungen des Xanthogenamids.

Das Xanthogenamid, $NH_2.CS.OC_2H_5$, ist eines der ersten Glieder aus der Gruppe der Thiourethane. Auf seine Fähigkeit, sich mit Metallsalzen zu verbinden, weist schon Debus[2]) hin, der Salze von der allgemeinen Formel $CuCl.nXd$[3]) ($n=1,2,3,4$) genau beschreibt, die er bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf alkoholische Lösungen des Xanthogenamids erhielt.

Schon der einfache Vergleich der Formeln zeigt die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Xanthogenamidderivate mit der Zusammensetzung der entsprechenden Thioharnstoff- und Thiacetamidderivate. Das von mir erhaltene Salz CuCl.4Cl entspricht völlig dem von Debus erhaltenen Salz CuCl.4Xd. In den Eigenschaften der Xanthogenamidsalze sehen wir eine Wiederholung der uns schon bekannten, charakteristischen Eigenthümlichkeiten, so sind z. B. die Verbindungen von

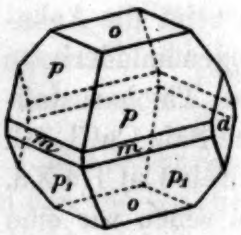
---

[1]) Debus, Ann. Chem. 82, 270.
[2]) Debus, Ann. Chem. 82, 262—277.
[3]) $Xd=NH_2.CS.OC_2H_5$.

höherem Typus leicht löslich in Alkohol; in Gegenwart von Wasser und Alkalien sind sie wenig beständig und zerfallen leicht unter Abscheidung von Cu_2S; in Gegenwart von Alkohol oder Säuren sind sie beständiger.

Noch deutlicher sieht man die Analogie bei den Platinsalzen. Debus[1]) erhielt beim Vermischen der Lösungen von Platinchlorid und Xanthogenamid eine gelbe, krystallinische Verbindung, der er die Zusammensetzung eines Doppelsalzes, $PtCl_4 . 2Xd + PtCl_2 . 2Xd = Pt_2Cl_6 . 4Xd$ zuschrieb.

Die Analogie mit den Thioharnstoffderivaten u. A. veranlasst uns in diesem Körper ein Chloroplatinat zu vermuthen, das dem Salze $PtCl_2 . 4U$, einem für die Thioamide im Allgemeinen charakteristischen Typus, entspricht. Die von mir angestellten Versuche haben diese Ansicht vollkommen bestätigt. Fügt man eine Lösung von K_2PtCl_4 zu einem grossen Ueberschuss einer warmen alkoholischen Lösung von Xanthogenamid[2]) hinzu, so entsteht zunächst ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der beim Umschütteln oder Erwärmen verschwindet. Versetzt man die erhaltene orangegelbe Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelber, krystallinischer Körper aus, den man durch Waschen mit Salzsäure und Lösen in warmem Alkohol reinigt. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich ziemlich grosse, pyramidenförmige, durchsichtige Krystalle aus, die eine Verbindung von Tetraxanthogenamid-Platochlorid mit 1 Mol. Krystallalkohohol sind.



Krystallsystem: monoklin.
Axenverhältniss: $a : b : c = 0{,}8920 : 1 : 1{,}1232$.
$\beta = 78° 11'$.
Beobachtete Formen:
$p_1 = +P(1\bar{1}1)$; $p = -P(111)$;
$o = oP(001)$; $m = \infty P(110)$ und
$a = \infty \breve{P}(010)$.

[1]) Debus, Ann. Chem. 72, 15.

[2]) Das zu den Versuchen nöthige Xanthogenamid bereitete ich mir nach der Methode von Debus durch Einwirkung von trocknem NH_3 auf das Disulfid der Xanthogensäure $(S . CS . OC_2H_5)_2$. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man Brom auf eine verdünnte wässrige Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken lässt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$o_1 : p_1$	$= (00\bar{1}) : (11\bar{1}) = 114° 00'$	$114° 13'$
$o : p$	$= (001) : (111) = 127° 18*$	—
$p : p$	$= (111) : (1\bar{1}1)$ —	$116° 04'$
$p : m$	$= (111) : (110) = 151° 41*$	—
$p_1 : m$	$= (111) : (\bar{1}10) = 147° 02'$	$146° 48'$
$o : a$	$= (001) : (010) = 90° 15'$	$90° 00'$
$a : p$	$= (010) : (111) = 121° 58*$	—
$m : m$	$= (110) : (110)$ —	$97° 46'$.

Infolge der Unebenheit ihrer Flächen (besonders der Hemipyramiden + P und − P) geben die Krystalle nur undeutliche Reflexbilder.

Beim Trocknen im Exsiccator oder im Luftbade bei 70° verlieren die Krystalle an Gewicht und werden matt, behalten jedoch ihre Form bei. Der Gewichtsverlust entspricht der Abspaltnng von 1 Mol. Krystallalkohol. Zur Analyse wurden frisch bereitete, zwischen Filtrirpapier abgepresste Krystalle verwandt.

1. 0,4258 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1129 Grm. Pt.
2. 0,2882 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0763 Grm. Pt.
3. 0,6090 Grm. verloren beim Trocknen bei 70° 0,0374 Grm. C_2H_6O.
4. 0,2687 Grm. gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,3427 Grm. $BaSO_4$.
5. 0,1795 Grm. gaben 0,2306 Grm. $BaSO_4$.
6. 0,4380 Grm. gaben beim Titriren nach Volhard 0,0437 Grm. Cl.

Berechnet für $PtCl_2 . 4(NH_2 . CS . OC_2H_5) + C_2H_6O$:

Pt	26,62 %
S	17,49 „
Cl	9,69 „
Krystallalkohol	6,28 „.

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Pt	26,51	26,48 %	—	—	—	—
S	—	—	—	17,50	17,63 %	—
Cl	—	—	—	—	—	9,97 %
Krystallalkohol	—	—	6,14 %	—	—	—.

Der Krystallalkohol dieses Salzes entspricht dem Krystallwasser des Chlorids der ersten Base von Reiset $PtCl_2.4NH_3 + H_2O$. Das gelbe Xanthogenamidsalz ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Wasser, Benzol und $CHCl_3$. Beim Erwärmen der wässrigen Lösungen erfolgt ziemlich leicht Zersetzung unter

Bildung brauner, theerartiger Produkte. Im Allgemeinen ist das Salz $PtCl_2 . 4Xd$ bedeutend weniger beständig als die entsprechenden Verbindungen des Thioharnstoffs und selbst des Thiacetamids. Der Grund dafür liegt offenbar in der Anwesenheit der Alkylgruppe, durch welche die basischen Eigenschaften eine bedeutende Schwächung erleiden.

Das Verhalten der Lösungen von $PtCl_2 . 4Xd$ ist dasselbe wie bei $PtCl_2 . 4Ac$. Ammoniak und Alkalien rufen anfänglich eine gelbliche Trübung hervor, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; K_2PtCl_4, Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2C_2O_4$ liefern gelbe Niederschläge.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf gepulvertes $PtCl_2 . 4Xd$ entweicht Salzsäure, und es entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser das Sulfat in vierseitigen Blättchen, die in Alkohol löslich sind, ausscheidet.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Na_2PtCl_6 und einem bedeutenden Ueberschuss von $PtCl_2 . 4Xd$ erhält man das Chloroplatinat $PtCl_2 . 4Xd . PtCl_4$ in Form eines orangegelben Niederschlages, der aus mikroskopischen vierseitigen, in Wasser unlöslichen Täfelchen besteht.

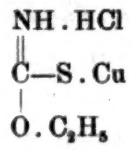
1. 0,1791 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0683 Grm. Pt.
2. 0,1586 Grm. gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,1438 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $PtCl_2 . 2(NH_2 . CS . OC_2H_5)$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	38,12	38,14 %	—
S	12,51	—	12,44 %.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Chloroplatinats sind dieselben wie die des von Debus durch Einwirkung von Platinchlorid auf eine alkoholische Lösung von Xanthogenamid erhaltenen Körpers. Es ist die Bildung des Chloroplatinats unter diesen Bedingungen völlig analog der Bildung von $PtCl_2 . 4U . PtCl_4$ aus Thioharnstoff und Platinchlorid.

Beim Erwärmen von Platosaminchlorid $PtCl_2 . 2NH_3$ mit Xanthogenamid in Gegenwart von Wasser resultirt eine braungelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten farblose, rhombische Blättchen eines gemischten Salzes ausscheiden, das gleichzeitig Xanthogenamid und Ammoniak enthält.

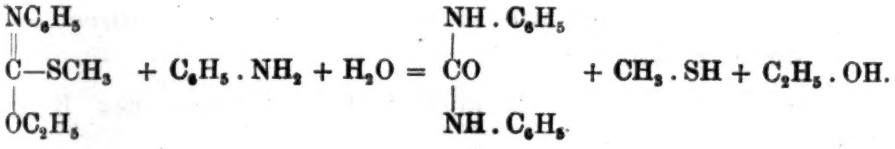
Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der beschriebenen Platinsalze führen uns zu dem Schluss, dass bei den Metallderivaten des Thiacetamids und des Xanthogenamids dieselbe directe Bindung des Metalls an den Schwefel statt hat, wie bei den Thioharnstoffderivaten. Wir müssen also dem Kupfersalz CuCl . Xd die Structurformel



zuschreiben.

Die Untersuchungen von Liebermann und Natanson[1]) über die Einwirkung der Alkylhaloïde auf die Silberverbindungen des Phenyl- und Tolylthiourethans liefern uns einen deutlichen Beweis für unsere Ansicht.

Die Silberverbindung $N(C_6H_5):C(O.C_2H_5)S.Ag$, die durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan mit einer ammoniakalischen Silberlösung erhalten wird, giebt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr einen Methyläther, der nur die Constitution $C_6H_5.N:C(SCH_3).OC_2H_5$ haben kann, da die eingetretene Methylgruppe bei allen Spaltungen mit Schwefel verbunden bleibt. Beim Erwärmen des Methyläthers mit Anilin z. B. tritt folgende Reaction ein:



Auf Grund dieses Verhaltens ertheilt Liebermann auch dem Silbersalz die analoge Formel $C_6H_5.N:C(S.Ag).OC_2H_5$.

Schon früher hat Stephanowitz[2]) durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan die Verbindung $[C_6H_5N:CS(OC_2H_5)]_2Hg$ in glänzenden Krystallen erhalten, die unzersetzt bei 78° schmelzen. Die verhältnissmässig grosse Beständigkeit der erwähnten Verbindungen steht in enger Abhängigkeit davon, dass sie vollkommen substituirte Derivate des Phenylthiourethans

---

[1]) Ann. Chem. 207, 142—167.

[2]) Stephanowitz, Ber. 7, 692.

sind. Wie bekannt, ist dasselbe der Fall bei den complexen Thioharnstoffbasen.

Die Verbindungen von Liebermann und Stephanowitz muss man als Vertreter der freien complexen Basen ansehen, deren Verbindungen mit Säuren wir in den Additionsprodukten der Thiourethane mit Metallsalzen vor uns haben, wobei man annehmen muss, dass die Elemente der Säure an den Stickstoff der Imidogruppe gebunden sind, solcher Art ein Ammoniumsalz liefernd. Die Fähigkeit des Xanthogenamids und des Ammoniaks, sich gegenseitig in den complexen Metallsalzen zu vertreten und die typische Uebereinstimmung der beiden Reihen von Salzen sind ein kräftiger Beweis zu Gunsten dieser Ansicht.

Alle angezogenen Betrachtungen können auch auf die Metallverbindungen des Thiacetamids ausgedehnt werden, das nach seinen Eigenschaften ein Mittelglied zwischen Thioharnstoff und Xanthogenamid bildet.

Die Metallverbindungen der Thioamide zeigen uns also einerseits deutlich, dass bei der Bildung eines complexen Salzes sowohl die Atome des Metalls, als auch die Säurereste sich gleichzeitig betheiligen. Andererseits führt uns die bemerkenswerthe Beständigkeit der Thioamidsalze vom höheren Typus zu dem Schluss, dass auch bei diesen Körpern ein jedes einzelne Thiamidmolekül mittelst seines Schwefelatoms direct mit dem Metall verknüpft ist.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine;

von

M. Busch.

(I. Mittheilung.)

(Fortsetzung.)

IV.

o-Amidodibenzylamin.

Bearbeitet von S. Dormeir[1]).

Die Darstellung des o-Nitrodibenzylamins wurde zunächst in der Weise versucht, dass man 1 Mol. Benzylchlorid auf 2 Mol. o-Nitrobenzylamin bei Wasserbadtemperatur einwirken liess. Die Reaction war nach kurzer Zeit beendigt und die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei erstarrt; die Untersuchung des Reactionsproduktes ergab aber, dass sich ausschliesslich die tertiäre Base, das

o-Nitrotribenzylamin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2N(CH_2.C_6H_5)_2\end{cases}$,

gebildet hatte. Löst man das bei der Reaction nebenher gebildete o-Nitrobenzylaminchlorhydrat in Wasser, so bleibt die tertiäre Base als gelbes Oel zurück. Dasselbe wird leicht von Alkohol aufgenommen und krystallisirt aus der concentrirten Lösung nach längerer Zeit in prächtigen, grossen, klaren Prismen von schwefelgelber Farbe. Schmelzp. 56°. Die Salze dissociiren vollständig in wässriger Lösung.

1. 0,200 Grm. Substanz gaben 0,5554 Grm. CO_2 u. 0,1198 Grm. H_2O.
2. 0,1795 Grm. Substanz gaben 13,4 Ccm. N bei 740 Mm. B u. 15°.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,90	75,70 %	—
H	6,59	6,65 „	—
N	8,43	—	8,47 %.

[1]) Aus der Inaug.-Dissert. des Verf., Erlangen 1893.

o-Nitrotribenzylaminchlorhydrat, $C_{21}H_{10}N_2O_2 . HCl$.

Das Salz krystallisirt aus einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base, der man alkoholische Salzsäure im Ueberschuss zugefügt, in schneeweissen Nadeln aus; es schmilzt bei 190°.

0,228 Grm. Substanz gaben 0,089 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{10}N_2O_2 . HCl$:	Gefunden:
HCl	9,88	9,92 %.

Platindoppelsalz: Goldgelbe, glänzende Nädelchen, die bei 200° schmelzen; schwer löslich in Alkohol; durch Wasser wird das Salz zerlegt.

0,1765 Grm. Salz gaben 0,0345 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{21}H_{20}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,08	18,16 %.

o-Nitrodibenzylamin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2 . NH . CH_2 . C_6H_5\end{cases}$.

Die Darstellung dieser Base gelang nach mehreren Versuchen schliesslich in der Weise, dass o-Nitrobenzylamin in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde, jedoch konnte auch hierbei die Bildung der tertiären Base nie ganz vermieden werden. Die beste Ausbeute an secundärer Base wird erhalten, wenn man die Base in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol löst, mit der Hälfte der molekularen Menge Benzylchlorid versetzt und nun 5 Stunden lang kocht. Die Flüssigkeit wird jetzt mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt die secundäre und tertiäre Base auf, während das Nitrobenzylaminchlorhydrat, welches durch die bei der Reaction austretende Salzsäure sich gebildet hat, in der wässrigen Lösung bleibt. Das nach dem Verdunsten des Aethers restirende gelbe, dickflüssige Oel wird nun mit ganz verdünnter Salzsäure (2procent.) behandelt, wobei die secundäre Base in Lösung geht. Beim Verdampfen dieser wässrigen Lösung bleibt

o-Nitrodibenzylaminchlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$, zurück, welches durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von Aether, in feinen, weissen Nadeln gewonnen wird. Schmelzp. 225°. Das Salz dissociirt in

neutraler wässriger Lösung, während es in schwach saurem Wasser klar gelöst bleibt. Da die Base, ein schwach gelb gefärbtes Oel, selbst bei strenger Winterkälte nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, so wurde das Salz analysirt.

1. 0,164 Grm. Substanz gaben 0,363 Grm. CO_2 u. 0,081 Grm. H_2O.
2. 0,2474 Grm. Substanz gaben 22 Ccm. N bei 745 Mm. B u. 16°.
3. 0,163 Grm. Substanz gaben 0,0851 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	60,32	60,32 %	—	—
H	5,38	5,38 „	—	—
N	10,05	—	10,11 %	—
HCl	13,11	—	—	13,34 %.

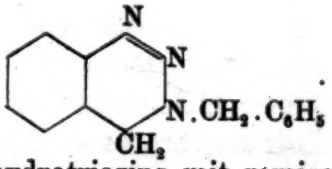
o-Amidodibenzylamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2 . NH . CH_2 . C_6H_5\end{cases}$.

10 Grm. o-Nitrodibenzylaminchlorhydrat wurden in kleineren Portionen in ein Gemisch von 25 Grm. granulirtem Zinn und 50 Grm. concentrirter Salzsäure eingetragen, die Flüssigkeit noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit ca. $1^1/_2$ Lit. Wasser verdünnt, und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem vollständigen Verdampfen des Wassers das salzsaure Salz der neuen Base als schwach gelb gefärbte Krystallmasse; dieselbe wird in absolutem Alkohol gelöst und etwas Aether zugegeben; es krystallisirt dann das reine Chlorhydrat in feinen, weissen Nädelchen aus. Die mit Alkali in Freiheit gesetzte Base ist ein nahezu farbloses Oel, das sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser löst.

Das o-Amidodibenzylamindichlorhydrat wird von Wasser sehr leicht aufgenommen, schwerer von absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 210°.

1. 0,207 Grm. Substanz gaben 0,446 Grm. CO_2 u. 0,1225 Grm. H_2O.
2. 0,215 Grm. Substanz gaben 20,7 Ccm. N bei 738 Mm. B u. 21°.
3. 0,1628 Grm. Substanz gaben 0,1625 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . (HCl)_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	58,94	58,74 %	—	—
H	6,31	6,57 „	—	—
N	9,89	—	10,08 %	—
HCl	25,61	—	—	25,38 %.

Benzyl-β-phendihydrotriazin, 

Die Darstellung dieses β-Phendihydrotriazins mit gemischt fettaromatischem Substituenten aus dem o-Amidodibenzylamindichlorhydrat verläuft ziemlich glatt. — Die wässrige Reactionsflüssigkeit bleibt nach dem Zusatz des Nitrits vollkommen klar; erst nachdem die Salzsäure mit Soda neutralisirt, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet langsam die neu entstandene Verbindung in gelben Nadeln ab. Zur völligen Reinigung wurden dieselben in Alkohol gelöst und die Lösung kurze Zeit bei einer Temperatur von etwa 50° mit Thierkohle geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dadurch vollkommen farblos. Man verdünnt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann die Triazinbase in glänzenden, schneeweisen Nadeln aus, die nunmehr bei 91° unter Gasentwicklung schmelzen. Lässt man die ätherische Lösung des so gereinigten Produktes langsam verdunsten, so erhält man prachtvolle, grosse, wohlausgebildete, sechsseitige Tafeln, die wasserhell und vollkommen durchsichtig sind. Die neue Base löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, schwer nur in Ligroïn und Wasser; sie bildet mit Mineralsäuren in Wasser beständige Salze.

1. 0,2165 Grm. Substanz gaben 0,6005 Grm. CO_2 u. 0,119 Grm. H_2O.
2. 0,1116 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. N bei 726 Mm. B u. 15°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,34	75,64 %	—
H	5,82	6,09 „	—
N	18,83	—	19,23 %.

Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der mit Platinchlorid versetzten und mit Salzsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung der Base in feinen Kryställchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man wohlausgebildete, derbe Krystalle von gelber Farbe, die bei 101° unter Aufschäumen schmelzen; das Salz dissociirt beim Erwärmen mit Wasser.

0,154 Grm. Substanz gaben 0,036 Grm. Plt.

	Berechnet für $(C_{14}H_{13}N_3 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,23	23,24 %.

Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Orangegelbe Nadeln, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen und bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,179 Grm. Substanz lieferten 29,9 Ccm. N bei 722 Mm. B u. 13°.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_6O_7$:	Gefunden:
N	18,58	18,74 %

V.

o-Amidobenzylanilin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2 & 1\\ CH_2 . NH . C_6H_5 & 2\end{cases}$.

Diese Base wurde zuerst von Söderbaum und Widman[1]) durch Reduction des o-Nitrobenzylanilins mit Eisessig und Zinkstaub gewonnen. Bei der Reduction bildet sich stets Phenylindazol als Nebenprodukt und zwar um so weniger, je langsamer man den Zinkstaub einträgt. Bei der oft wiederholten Darstellung von grösseren Mengen Amidobenzylanilin, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen erforderlich waren, habe ich gefunden, dass man zur Gewinnung des Amidobenzylanilins sowohl, wie sämmtlicher auf den folgenden Blättern beschriebenen, substituirten Amidobenzylaniline und -naphtylamine zweckmässig nach folgender Vorschrift arbeitet:

o-Nitrobenzylanilin wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, und die doppelte Gewichtsmenge Zinkstaub in möglichst kleinen Portionen eingetragen, sodass die Temperatur 25° nicht übersteigt; am besten hält man die Flüssigkeit auf 15°—20° und giebt gegen Ende der Operation zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats etwas Wasser hinzu. Nachdem die Reduction beendigt, filtrirt man den unveränderten Zinkstaub ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und verdünnt das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser. Dabei fällt ein gelbes bis braungelbes Oel aus, welches sofort abfiltrirt wird. Schon während des Abfiltrirens scheidet sich im Filtrat die Amidobase in schneeweissen Blättchen aus; zur vollständigen Abscheidung der Base stumpft man jetzt die Säure ab, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Das Produkt wird aus möglichst wenig 90procent. Alkohol

[1]) Ber. 23, 2193.

umkrystallisirt und so vollkommen rein in glasglänzenden, wasserhellen Nadeln erhalten, die bei 86°—87° schmelzen. — Das zunächst ausgeschiedene braungelbe Oel erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch und erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als das bei 83°—84° schmelzende Phenylindazol. — Das o-Amidobenzylanilin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn. Löst man die Base in möglichst wenig verdünnter (15procent.) Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Chlorhydrat in wasserhellen, derben Krystallen aus. Dieselben lösen sich vollkommen klar in Wasser, weshalb das Amidobenzylanilin leicht vom Phenylindazol, dessen Chlorhydrat mit Wasser dissociirt, getrennt werden kann.

Die Base giebt mit aromatischen Aldehyden gut krystallisirende Benzylidenverbindungen, über welche an anderer Stelle[1]) bereits berichtet wurde.

Diacetyl-o-Amidobenzylanilin, $C_6H_4\begin{cases}NH.CO.CH_3\\CH_2N(COCH_3)C_6H_5\end{cases}$.

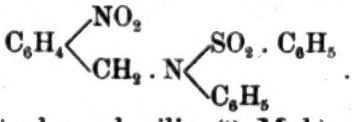
o-Amidobenzylanilin löst sich in Essigsäureanhydrid unter lebhafter Wärmeentwicklung; die Flüssigkeit wurde mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und darauf zur Zerstörung des Anhydrids mit Wasser aufgekocht. Aus dieser Lösung erhält man beim Erkalten die Acetylverbindung theils in glasglänzenden Nadeln, theils als krystallinisch erstarrendes Oel. Zur vollständigen Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise in wasserhellen vierseitigen Täfelchen wiedergewonnen. Dieselben lösen sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, schwer in Ligroïn und siedendem Wasser. Schmelzp. 124°. — Der Körper ist identisch mit dem von C. Paal und Fr. Krecke[2]) beschriebenen Acetamidobenzylacetanilid; da die Analysen vollständig übereinstimmen, so ist die geringe Schmelzpunktsdifferenz (Paal und Krecke fanden den Schmelzpunkt bei 121°) vielleicht auf eine geringe Verunreinigung des von genannten Forschern untersuchten Präparates zurückzuführen.

1. 0,102 Grm. Substanz gaben 0,2715 Grm. CO_2 u. 0,0615 Grm. H_2O.
2. 0,145 Grm. Substanz gaben 12,7 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 19°.

[1]) Ber. 27, 3239. [2]) Das. 24, 3053.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,34	72,55 %	—
H	6,38	6,69 „	—
N	9,9	—	9,8 %.

o-Nitrobenzylanilidophenylsulfon,

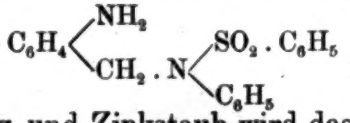


10 Grm. o-Nitrobenzylanilin (2 Mol.) wurden mit 4 Grm. Benzolsulfonchlorid (1 Mol.) in einer Schale eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction tritt nach kurzer Zeit ein, und die Schmelze erstarrt zu einer festen Krystallmasse; dieselbe wurde mit etwas Alkohol fein verrieben und mit Natronlauge versetzt, um das nebenher gebildete salzsaure Nitrobenzylanilin in die Base überzuführen; letztere konnte dann durch Waschen mit Aether leicht entfernt werden. Man erhält auf diese Weise das Reactionsprodukt als weisse Krystallmasse, die sich sehr schwer in Aether und Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol löst und daraus in wasserhellen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 143°. Der neue Körper wird am leichtesten von Chloroform und Eisessig aufgenommen; er verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien.

1. 0,206 Grm. Substanz gaben 0,471 Grm. CO_2 u. 0,085 Grm. H_2O.
2. 0,184 Grm. Substanz gaben 12,2 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 16°.
3. 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,188 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	61,95	62,33 %	—	—
H	4,35	4,58 „	—	—
N	7,61	—	7,54 %	—
S	8,70	—	—	9,22 %.

o-Amidobenzylanilidophenylsulfon,



Durch Eisessig und Zinkstaub wird das Nitrobenzylanilidophenylsulfon kaum verändert. Als geeignet zur Reduction erwies sich Zinkschnitzel und Salzsäure. 10 Grm. Nitroverbindung wurden in etwa 200 Ccm. Alkohol gelöst, diese

Lösung in einem Kolben mit der dreifachen Gewichtsmenge Zinkschnitzel auf dem Wasserbade schwach erwärmt und im Verlaufe von 3 Stunden 50 Ccm. concentrirter Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Reductionsflüssigkeit alsdann noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade gestanden, filtrirt man vom unveränderten Zink ab und fügt zum Filtrat Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das Reductionsprodukt fällt dann als weisser, krystallinischer Niederschlag aus; aus Alkohol erhält man es in weichen, verfilzten Nadeln, die bei 139°—140° schmelzen; dieselben sind leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

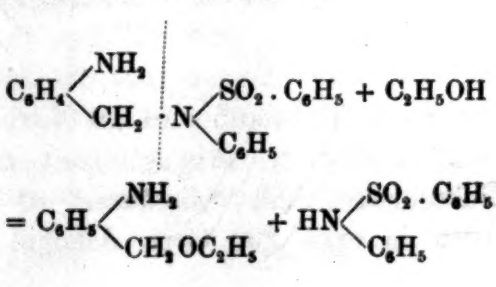
Die neue Base bildet mit Mineralsäuren Salze, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind; durch Wasser werden sie zerlegt.

1. 0,1785 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. CO_2 u. 0,090 Grm. H_2O.
2. 0,171 Grm. Substanz gaben 12,7 Ccm. N bei 749 Mm. B u. 19°.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2SO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,45	67,83 %	—
H	5,33	5,60 „	—
N	8,28	—	8,41 %.

Das Amidobenzylanilidophenylsulfon giebt beim Erhitzen auf 170°—180° Wasser ab, jedoch gelang es nicht, aus der zurückbleibenden durchsichtigen, kolophoniumartigen Masse, die nur mit Eisessig in Lösung gebracht werden konnte, ein krystallinisches Produkt zu isoliren; ebenso erfolglos waren die Versuche, mittelst Phosphorpentoxyd und endlich Phosphorpentachlorid eine Anhydroverbindung zu gewinnen. Aus der Schmelze mit Phosphorpentachlorid wurden nur geringe Mengen der nachfolgend beschriebenen Verbindung erhalten.

Erhitzt man die oben beschriebene Amidoverbindung mit alkoholischer Salzsäure im Rohre auf 130°, so wird sie im Sinne folgender Gleichung gespalten:



Aus dem Rohrinhalt wird auf Zusatz von Wasser ein schwach braun gefärbtes, krystallinisches Produkt abgeschieden. Dasselbe wurde in Aether gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt; beim Verdunsten blieb ein farbloses, bald erstarrendes Oel zurück. Das Produkt konnte aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt werden und schmilzt dann bei 112°. Der Körper erwies sich identisch mit Benzolsulfanilid, $C_6H_5.NH.SO_2C_6H_5$, wie u. a. auch aus den folgenden Analysen hervorgeht:

1. 0,1997 Grm. Substanz gaben 0,456 Grm. CO_2 u. 0,0895 Grm. H_2O.
2. 0,1295 Grm. Substanz gaben 7 Ccm. N bei 750 Mm. B u. 17°.

	Berechnet auf $C_{12}H_{11}NSO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,80	62,27 %	—
H	4,72	4,98 „	—
N	6,01	—	6,19 %.

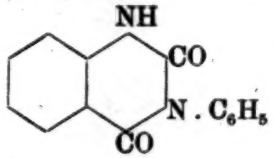
Aus dem wässrigen, salzsauren Filtrat erhält man auf Zusatz von Alkali einen schwach grau gefärbten Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde, nach obiger Formelgleichung aber den Aethyläther des o-Amidobenzylalkohols enthalten dürfte.

Ueber die bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylanilin entstehenden Phenylketo-(resp. thio)-tetrahydrochinazoline wurden bereits früher[1]) nähere Angaben gemacht. Es seien hier noch einige weitere Versuche über diese Verbindungen angeführt.

Oxydation des 3-Phenylketotetrahydrochinazolins.

In derselben Weise wie beim Ketotetrahydrochinazolin wurde auch hier die Oxydation mit Kaliumpermanganat bewerkstelligt; die Operation geht bei Siedehitze schnell und glatt vor sich. Entfärbt sich die Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Permanganat nicht mehr — etwa überschüssiges Permanganat wird durch einige Tropfen Alkohol reducirt — so setzt man einige Kubikcentimeter verdünnte Kalilauge zu und filtrirt heiss den Braunstein ab. Das violettblau fluorescirende Filtrat wird mit Essigsäure neutralisirt; beim Erkalten scheidet sich dann das Oxydationsprodukt in glänzenden, wasserhellen Nadeln ab, nöthigenfalls muss die Flüssigkeit noch etwas eingeengt werden. Der neue Körper löst sich schwer in

[1]) Ber. 25, 2856.

siedendem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in prächtigen, wasserhellen, farnkrautartig verwachsenen Nadeln; dieselben erweichen bei 260° und schmelzen bei 272° vollständig; sie sind fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer löslich in Chloroform, leichter in siedendem Eisessig. — Wie aus der Darstellungsmethode bereits hervorgeht, löst sich die neue Verbindung leicht in wässrigem Alkali, jedoch gelang es nicht, die entsprechenden Salze zu gewinnen; beim Eindampfen der betreffenden Lösungen erhält man schliesslich die Base zurück, auch in alkoholischer Lösung kam ich zu keinem bessern Resultat. — Ihrem ganzen Verhalten nach charakterisirt sich die Verbindung als ein Derivat des Benzoylenharnstoffs und ist demgemäss als 3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin,  , anzusprechen.

1. 0,1608 Grm. Substanz gaben 0,414 Grm. CO_2 u. 0,064 Grm. H_2O.
2. 0,1437 Grm. Substanz gaben 15 Ccm. N bei 738 Mm. B u. 19°.

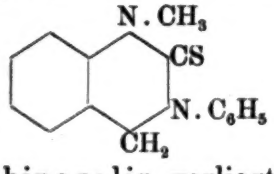
	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,60	70,23 %	—
H	4,20	4,42 „	—
N	11,76	—	11,65 %.

In gleicher Weise wie das Phenylketotetrahydrochinazolin wird auch das Phenylthiotetrahydrochinazolin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in das oben beschriebene Diketoprodukt übergeführt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylthiotetrahydrochinazolin.

2 Grm. Chinazolin wurden mit 60 Ccm. Methylalkohol und einem Ueberschuss an Jodmethyl 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr prächtige, derbe Krystalle von gelblicher Färbung ausgeschieden; dieselben krystallisirten aus Aethylalkohol, in welchem sie schwer löslich sind, in zu kleinen Aggregaten vereinigten Blättchen. Aus der methylalkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten noch eine weitere Quantität des neuen Körpers

aus; die Ausbeute ist eine sehr gute. Das umkrystallisirte Produkt erweicht gegen 200° unter Braunfärbung und schmilzt bei 225° unter Aufschäumen. Die nähere Untersuchung kennzeichnete die Verbindung als das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base. Suspendirt man das fein gepulverte Salz in heissem Alkohol und giebt etwas Ammoniak hinzu, so tritt sofort Lösung ein, und nach Zusatz von Wasser scheiden sich beim Erkalten weisse, derbe Krystalle aus. Zur Reindarstellung wurden dieselben aus 80procent. Alkohol — in absolutem Alkohol lösen sie sich sehr leicht — umkrystallisirt; man erhielt so wasserhelle, derbe Krystalle, die bei 92° schmelzen; sie sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, am wenigsten in niedrig siedendem Ligroïn und sehr schwer in Wasser. — Die Verbindung enthält Schwefel, und zeigte die weitere analytische Untersuchung, dass das erwartete



1-Methyl-3-phenylthiotetrahydrochinazolin vorliegt.

1. 0,168 Grm. Substanz gaben 0,437 Grm. CO_2 u. 0,088 Grm. H_2O.
2. 0,1155 Grm. Substanz gaben 11,2 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 13°.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,86	70,94 %	—
H	5,51	5,81 „	—
N	11,02	—	11,14 %.

Es ist auffallend, wie durch den Eintritt der Methylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs der Charakter der Verbindung ganz verändert ist. Das vorher vollständig indifferente Molekül ist stark basisch geworden — die Salze mit Mineralsäuren sind vollkommen beständig — der Schmelzpunkt ist um ca. 140° heruntergedrückt und die frühere Schwerlöslichkeit mit der entgegengesetzten Eigenschaft vertauscht. —

Salpetrige Säure reagirt mit o-Amidobenzylanilin unter Bildung des Phenyl-β-phendihydrotriazins.[1]) —

Da das Verfahren bei der Darstellung der auf den folgenden Seiten beschriebenen Derivate des Keto- und Thio-

[1]) Ber. 25, 448.

tetrahydrochinazolins sich nicht wesentlich von dem bisher angegebenen unterscheidet, so beschränke ich mich hauptsächlich auf die Wiedergabe des Aussehens und der Eigenschaften dieser Verbindungen.

VI.

o-Amidobenzylparatoluidin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$ (1.4.)

Die Base[1]) wie das Chlorhydrat[2]) wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.

o-Nitrobenzyl-p-toluidophenylsulfon,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.N\begin{cases}SO_2.C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

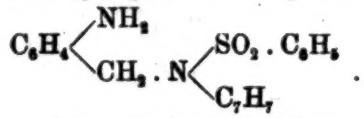
Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise, wie das entsprechende Anilidoderivat gewonnen. Um das unveränderte Nitrobenzyltoluidin, das als Chlorhydrat in der Schmelze enthalten, von dem Sulfon zu trennen, kann man auch in der Weise verfahren, dass man die ganze Schmelze in Alkohol löst und etwas NH_3 zufügt. Das in Alkohol leicht lösliche Nitrobenzyltoluidin bleibt dann in Lösung, während der schwer lösliche, neue Körper beim Erkalten auskrystallisirt; derselbe wird durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein in schwach gelb gefärbten, derben Krystallen erhalten, die scharf bei 124° schmelzen; sie lösen sich leicht in heissem Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und besonders in Chloroform, schwer dagegen in Aether und sind unlöslich in Wasser und Ligroïn.

1. 0,1688 Grm. Substanz gaben 0,3897 Grm. CO_2 u. 0,0765 Grm. H_2O.
2. 0,2507 Grm. Substanz gaben 0,161 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_4S$:	Gefunden: 1.	2.
C	62,82	62,91 %	—
H	4,71	5,03 „	—
S	8,38	—	8,81 %.

[1]) Söderbaum u. Widman, Ber. 23, 2189.
[2]) Ber. 25, 450.

o-Amidobenzyl-p-toluidophenylsulfon,



Die Reduction, welche übrigens leichter wie bei der Anilidoverbindung vor sich geht, wurde in derselben Weise wie bei dieser ausgeführt. Die Base krystallisirt aus Alkohol in prächtig glänzenden, weissen Nadeln, die von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzp. 132°.

0,1755 Grm. Substanz gaben 0,4391 Grm. CO_2 u. 0,098 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2S$:	Gefunden:
C	68,18	68,27 %
H	5,68	6,20 „ .

Auch dieses Sulfon konnte nicht in ein inneres Anhydrid übergeführt werden. —

Bezüglich der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzyl-p-toluidin vergl. Ber. 25, 2858.

p-Tolyl-β-phendihydrotriazin.

Ueber dieses Triazin wie über seine Salze wurden vor einiger Zeit nähere Mittheilungen gemacht.[1]) Ich führte dort bereits an, dass die Base sich beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Um einen näheren Einblick in den Verlauf dieses Processes zu gewinnen, wurde eine abgewogene Menge der Base in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen auf 175° erhitzt, der entweichende Stickstoff in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und nach Beendigung der Gasentwicklung zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffs wieder getrocknete Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Aus der Menge des aufgefangenen Stickstoffs (8,5 %) liess sich zunächst durch Rechnung kein Rückschluss auf den Verlauf des Processes ziehen, was durch das Ergebniss der folgenden Untersuchung erklärlich wird.

Nach dem Erkalten war das im Kolben zurückgebliebene gelbe Oel zu einer colophoniumartigen Masse erstarrt; dieselbe löste sich ziemlich leicht in Benzol; auf Zusatz von etwa dem

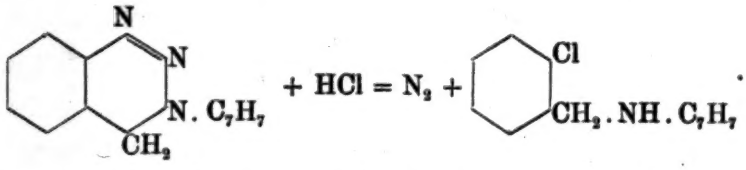
[1]) Ber. 25, 450.

gleichen Volumen Ligroïn krystallisirte ein Körper in gelblichen, glasglänzenden, derben Prismen aus, deren Schmelzp. bei 181,5° gefunden wurde, die Hauptmenge blieb in Lösung und wurde beim Einengen der letzteren als dickflüssiges, gelbes Oel wiedergewonnen. Das krystallinische Produkt bildet sich in so geringer Menge, dass selbst bei Anwendung einer grösseren Quantität Triazin nur so viel Substanz erhalten wurde, dass einige Elementaranalysen ausgeführt werden konnten, auf Grund deren sich aber kein bestimmtes Urtheil über die Constitution des Körpers bilden liess.

Das ölige Hauptprodukt wird durch verdünnte Schwefelsäure in Benzaldehyd und p-Toluidin gespalten, wodurch dessen Identität mit Benzyliden-p-toluidin festgestellt werden konnte.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf p-Tolyl-β-phendihydrotriazin.

Die Base löst sich leicht in concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe, nach kurzer Zeit beginnt eine schwache Gasentwicklung, und die Farbe der Lösung geht in Grün über. Die salzsaure Lösung wurde $^1/_2$ Stunde lang im Rohr auf ca. 110° erhitzt; der Rohrinhalt war dabei nahezu farblos geworden, zugleich hatten sich einige Oeltröpfchen von gelbbrauner Färbung ausgeschieden, die nicht näher untersucht wurden. Die salzsaure Lösung wurde nun mit Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; aus dem letzteren erhält man beim Verdunsten ein braunes, nicht fest werdendes Oel, während auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der neuen Base in weissen Nädelchen ausfällt. Das Salz dissociirt mit Wasser, es löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in weissen Nadeln, deren Schmelzp. bei 176°—178° liegt. Aus dem reinen Salz erhält man die Base als hellgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel; die Base ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am wenigsten in Ligroïn; sie ertheilt der ätherischen Lösung schöne, blauviolette Fluorescenz und schmilzt unscharf bei 58°—61°. Der Analyse zufolge ist der neue Körper o-Chlorbenzyltoluidin, welches sich unter Einwirkung der Salzsäure im Sinne folgender Gleichung gebildet hat:



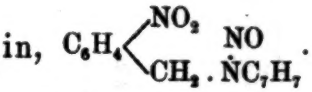
Da sich die Base wegen ihrer grossen Löslichkeit nur schwer durch Umkrystallisiren reinigen liess, so wurde die Analyse mit dem Salz und zwar die Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk ausgeführt, also die Gesammtmenge Chlor bestimmt.

1. 0,1385 Grm. Substanz gaben 6,8 Ccm. N. bei 738 Mm. B u. 19°.
2. 0,207 Grm. Substanz gaben 0,216 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}NCl.HCl$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,22	5,47 %	—
Cl	26,49	—	25,79 %.

Reduction des β-Phentolyldihydrotriazins.

Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung bemerkt man, dass Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht; mit Wasser werden glänzende, weisse Blättchen gefällt, die bei 84° schmelzen und identisch sind mit o-Amidobenzylparatoluidin. — Durch alkoholisches Schwefelammonium sowohl wie durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung in alkoholischem Ammoniak wird die Triazinbase nicht verändert. — Die Reduction mit Natriumamalgam sowohl wie diejenige mit Zinkstaub und Eisessig führen zu einem gelben, basischen Oel, dessen Salze sofort an der Luft zerfliessen und sich unter Braunfärbung zersetzen.

o-Nitrobenzyl-p-tolylnitrosamin, 

Dasselbe fällt bei Zusatz von Natriumnitrit zur alkoholischen Lösung des salzsauren o-Nitrobenzyltoluidins zunächst ölig aus, wird aber bald fest. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, deren Schmelzp. bei 80° gefunden wurde; sie lösen sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroïn.

1. 0,163 Grm. Substanz gaben 0,369 Grm. CO_2 u. 0,072 Grm. H_2O.
2. 0,253 Grm. Substanz gaben 35,5 Ccm. N bei 733 Mm. B u. 17°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,99	61,74 %	—
H	4,79	4,91 „	—
N	15,50	—	15,69 %.

o-Amidobenzyl-p-tolylhydrazin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.N.C_7H_7\end{cases}NH_2$.

Die unter denselben Bedingungen wie beim Phenylderivat[1]) ausgeführte Reduction des vorstehenden Nitrosamins verläuft weniger glatt wie dort; die Ausbeute an reiner Hydrazinbase ist mangelhaft.

Das Amidobenzyltolylhydrazin wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, weniger von niedrig siedendem Ligroïn, fast gar nicht von Wasser; es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schneeweisse, glänzende Nadeln, die bei 66° schmelzen. Die Base verhält sich im Uebrigen ganz ähnlich wie die entsprechende Phenylverbindung.

0,1867 Grm. Substanz gaben 0,510 Grm. CO_2 u. 0,1267 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C	74,01	74,50 %
H	7,49	7,54 „.

Da die Ausbeute an dieser Hydrazinbase zu wenig befriedigend war, so wurde auf das weitere Studium derselben verzichtet.

VII.

o-Amidobenzyl-o-toluidin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\ (1.2)\end{cases}$

Bearbeitet von Francis E. Francis.[2])

Die Base wurde aus dem bereits von E. Lellmann und N. Mayer[3]) dargestellten o-Nitrobenzyl-o-toluidin gewonnen; die Reduction wurde in derselben Weise wie bei den früher beschriebenen o-Benzylendiaminen ausgeführt, ergab aber zwei Nebenprodukte, nämlich ausser dem o-Tolylindazol noch die unten erwähnte Azoverbindung. Fügt man zu der essigsauren Reductionsflüssigkeit das $1^1/_2$fache Volumen Wasser, so fällt zunächst das Gemenge der beiden Nebenprodukte als ein braun-

[1]) Ber. 27, 2897.
[2]) Aus der Inaug.-Dissert. des Verf., Erlangen 1894.
[3]) Ber. 25. 3582.

gelbes Oel aus, während aus dem Filtrat durch annähernde Neutralisation mit Natronlauge die Amidoverbindung gleich in weissen Blättchen erhalten wird.

Das o-Amidobenzyl-o-toluidin bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, flache Nadeln, deren Schmelzp. bei 94° liegt. Ausser in Alkohol löst sich die Base leicht in Aether, Benzol und Chloroform, sie ist unlöslich in Wasser.

0,1722 Grm. Substanz gaben 0,119 Grm. H_2O u. 0,5017 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
H	7,54	7,71 %
C	79,24	79,45 „.

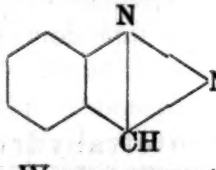
o-Amidobenzyl-o-toluidindichlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 . (HCl)_2$.

Löst man die Base unter mässigem Erwärmen in wenig verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat nach kurzer Zeit in glänzenden Krystallen aus. Die wässrige wie alkoholische Lösung des Salzes färbt sich nach einigem Stehen blau, vermuthlich durch einen Oxydationsprocess; ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den salzsauren Salzen der übrigen Benzylendiamine gemacht. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 180°—181°.

0,2367 Grm. Substanz gaben 0,2375 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . (HCl)_2$:	Gefunden:
HCl	25,61	25,58 %.

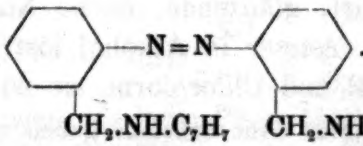
Nebenprodukte bei der Reduction des o-Nitrobenzyl-o-toluidins:

A) o-Tolylindazol, 

Das auf Zusatz von Wasser zuerst aus der Reductionsflüssigkeit abgeschiedene, ölige Produkt löst sich beim Behandeln mit lauwarmem Alkohol nur theilweise auf. Der leicht lösliche Theil erwies sich als o-Tolylindazol, welches träge krystallisirt. Aus verdünntem Alkohol erhält man feine, weisse Nadeln, aus Benzol-Gasolin farblose Nadeln, die bei 80°—81° schmelzen. — Die alkoholische Mutterlauge des o-Amidobenzyltoluidins enthält auch noch einen Theil des o-Tolylindazols.

0,1733 Grm. Substanz gaben 0,0925 Grm. H_2O u. 0,5124 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}N_3$:	Gefunden:
H	5,77	5,93 %
C	80,77	80,63 „.

B) o-Azobenzyl-o-toluidin, 

Der in Alkohol weniger lösliche Theil wird von Benzol mit rother Farbe aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, rothen Krystallen vom Schmelzp. 160°. Die Farbe wie die analytische Untersuchung des Körpers führten zu dem Schluss, dass die oben verzeichnete Azoverbindung vorliegt.

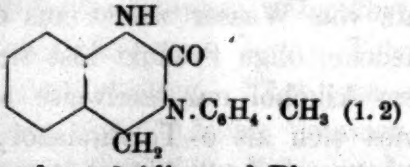
0,1594 Grm. Substanz gaben 0,097 Grm. H_2O u. 0,471 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:	Gefunden:
H	6,66	6,75 %
C	80,00	80,58 „.

Ein mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab ebenfalls die entsprechenden Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:
M	420	405.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzyl-o-toluidin scheint nicht das erwartete o-Tolyl-β-phentriazin zu entstehen. Der Versuch wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, jedoch resultirte stets ein gelbes, schmieriges Oel, aus dem sich kein reines Produkt isoliren liess.

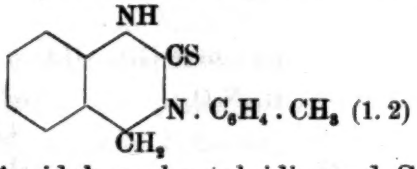
o-Tolylketotetrahydrochinazolin, 

aus o-Amidobenzyl-o-toluidin und Phosgen. Dieses Chinazolin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen. Schmelzp. 189°—190°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether.

0,183 Grm. Substanz lieferten 0,0985 Grm. H_2O u. 0,5065 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
H	5,88	5,97 %
C	75,63	75,48 „ .

o-Tolylthiotetrahydrochinazolin,



entsteht aus o-Amidobenzyl-o-toluidin und Schwefelkohlenstoff ebenso glatt wie die entsprechende Paratolyl-Verbindung. Der Körper kann aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich, wie aus Eisessig umkrystallisirt werden und bildet so weisse, flache Nadeln, die bei 202° schmelzen. Ausser von Eisessig wird das Produkt nur noch von Chloroform leichter aufgenommen.

1. 0,1877 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. H_2O u. 0,487 Grm. CO_2.
2. 0,2492 Grm. Substanz gaben 0,218 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
H	5,51	5,91 %	—
C	70,86	70,81 „	—
S	12,59	—	12,03 %.

Oxydation des o-Tolylthiotetrahydrochinazolins.

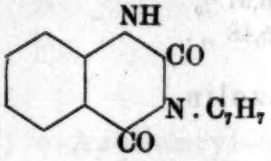
A) Mit Quecksilberoxyd.

Die alkoholische Lösung des Thioharnstoffs wurde 5 Stunden lang mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf 150° erhitzt. Aus der heiss vom gebildeten Quecksilbersulfid abfiltrirten Lösung fielen beim Erkalten glänzende, weisse Blättchen aus, die sich mit dem vorher beschriebenen o-Tolylketotetrahydrochinazolin identisch erwiesen.

B) Mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation verläuft in der früher beim Ketotetrahydrochinazolin beschriebenen Weise. Aus dem Filtrat vom Braunstein, welches schwache blauviolette Fluorescenz zeigt, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmelzp. 241°—242°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Chloroform und Alkohol. Die Krystalle

lösen sich in Alkali mit blauer Fluoreszenz. Die Analyse ergab Zahlen, die dem o-Tolyldiketotetrahydrochinazolin



entsprechen.

0,1957 Grm. Substanz gaben 0,0845 Grm. H_2O u. 0,5113 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
H	4,76	4,79 %
C	71,42	71,25 „ .

Reduction des o-Tolylthiotetrahydrochinazolins.

Das Chinazolin wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und in die Lösung die 8fache Menge metallisches Natrium allmählich eingetragen. Nach Beendigung der Operation und Erkalten der Masse wurde mit Wasser versetzt, wobei ein weisser Körper ungelöst zurückbleibt; derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich identisch mit o-Amidobenzyl-o-toluidin. Schmelzp. 94°. Auch die Analyse liess keinen Zweifel hinsichtlich der Identität mit der genannten Amidoverbindung.

0,1667 Grm. Substanz gaben 0,1176 Grm. H_2O u. 0,485 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
H	7,54	7,83 %
C	79,24	79,44 „ .

Nimmt man bei der Reduction weniger Natrium, so bleibt ein Theil des Thiochinazolins unverändert, jedenfall gelang es nicht, das zunächst erwartete o-Tolyltetrahydrochinazolin zu gewinnen.

o-Nitrobenzyl-o-tolylnitrosamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 \\ CH_2 . \dot{N} . C_7H_7\end{matrix}\right.$ NO .

Das Nitrosamin fällt zunächst ölig aus, wird aber bald fest. Aus Alkohol krystallisirt es in schwach gelben, glasglänzenden Nadeln, die bei 64°—65° schmelzen. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,190 Grm. Substanz gaben 0,0823 Grm. H_2O u. 0,4342 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
H	4,79	4,81 %
C	61,99	62,32 „ .

Reduction des o-Nitrobenzyl-o-tolylnitrosamins.

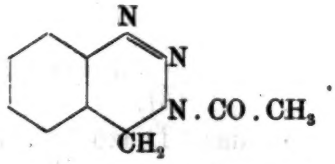
Die Reduction wurde unter denselben Bedingungen wie bei dem Phenylderivat mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt. Es resultirte dabei ein in der Kälte erstarrendes Oel, welches, durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroïn gereinigt werden konnte und so in kleinen, weissen Krystallen erhalten wurde, deren Schmelzp. bei 86°—87° liegt. Löslich in Alkohol Aether und Benzol. Die Ausbeute war leider nur sehr gering, so dass auf eine nähere Untersuchung der Verbindung verzichtet werden musste. Sowohl die Thatsache, dass das Reductionsprodukt noch die Liebermann'sche Reaction giebt, wie das Ergebniss der Analyse sprechen dafür, dass das o-Amidobenzyl-o-tolylnitrosamin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2 & NO\\ CH_2 . & \dot{N} . C_7H_7\end{cases}$, vorliegt.

1. 0,2138 Grm. Substanz gaben 0,1222 Grm. H_2O u. 0,5454 Grm. CO_2.
2. 0,1796 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. N bei 739 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
H	6,22	6,35 %	—
C	69,70	69,56 „	—
N	17,42	—	17,28 %.

VIII.

Acetyl-β-Phendihydrotriazin,



Das zur Darstellung dieses Triazins erforderliche o-Amidobenzylacetamid wurde nach dem von S. Gabriel[1]) angegebenen Verfahren gewonnen. — Die Acetylverbindung wurde in etwa der 30fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Flüssigkeit eine schön rothe Färbung annahm. Beim Neutralisiren mit Soda fiel das Reactionsprodukt in schwach rosafarbenen, feinen Blättchen aus, die sich ziemlich schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol lösten. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt bereits Zersetzung unter Stickstoff-

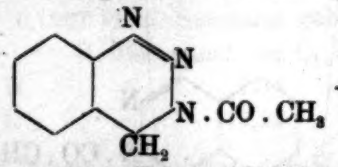
[1]) Ber. 28, 2812.

entwicklung ein; aus der bei 60° — bis zu dieser Temperatur kann man ohne Gefahr erwärmen — concentrirten Lösung erhält man grosse, glänzende Blätter, aus Aether beim Verdunsten glänzende, fleischfarbene, rautenförmige Tafeln mit gewölbten Flächen. Der neue Körper erweicht bei 136° und schmilzt bei 138° unter Gasentwicklung.

1. 0,1805 Grm. Substanz gaben 0,408 Grm. CO_2 u. 0,083 Grm. H_2O.
2. 0,183 Grm. Substanz gaben 37,2 Ccm. N bei 746 Mm. B u. 8°.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,71	61,64 %	—
H	5,14	5,11 „	—
N	24,00	—	24,10 %.

Setzt man zur ätherischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so scheidet sich langsam das Chlorhydrat an den Wänden des Gefässes als ein gelbes Oel ab, das sich bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung zersetzt; das Salz verhält sich vollkommen wie ein Diazochlorid; es liegt deshalb die Annahme nahe, dass durch den Eintritt der Salzsäure in das Molekül eine Sprengung des Ringes im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



$$+ HCl = C_6H_4 \begin{cases} N = NCl \\ CH_2 . NH . CO . CH_3 \end{cases},$$

also das Diazochlorid des o-Amidobenzylacetamids entstanden ist.

Das frisch gefällte Salz löst sich klar in Wasser, und wird durch Alkali die unveränderte Base ausgeschieden.

Das β-Phenacetyldihydrotriazin vermag keine additionelle Verbindung mit Pikrinsäure zu liefern, sondern aus der mit Pikrinsäure versetzten alkoholischen Lösung krystallisirt die Triazinbase wieder als solche aus, dagegen erhält man aus der alkoholischen Lösung mit Platinchlorid das

Platindoppelsalz: $(C_9H_9N_3O . HCl)_2PtCl_4$

in glänzenden, gelben Blättchen. Das Salz muss kalt gefällt werden, da die nur schwach erwärmte Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid bereits Stickstoff entwickelt. Es ist löslich in Wasser und verpufft gegen 90°; in die Nähe einer

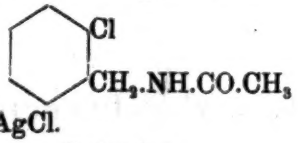
Flamme gebracht, entzündet es sich ähnlich wie Schiesspulver. — Die Platinbestimmung musste dieser Eigenschaften wegen in der Weise ausgeführt werden, dass das Salz zunächst durch vorsichtiges Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt und dann erst verbrannt wurde.

0,2325 Grm. Salz enthielten 0,0605 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_9N_3O.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,69	26,00 %.

Einwirkung von Salzsäure auf β-Phenacetyldihydrotriazin.

Die Base wurde mit der concentrirten Säure erwärmt, bis die — anfangs stürmische — Gasentwicklung beendigt war. Auf vorsichtigen Zusatz von Alkali fiel aus der klaren Lösung das Reactionsprodukt in schwach gefärbten Blättchen aus, die aus Aether wie aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 79°—80° gewonnen wurden; dieselben lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, schwerer in Wasser. — Die Verbindung enthält Chlor und entspricht der Gehalt an Halogen dem des erwarteten o-Chlorbenzylacetamids



0,190 Grm. Substanz gaben 0,152 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{10}NClO$:	Gefunden:
Cl	19,34	19,79 %.

Das o-Chlorbenzylacetamidchlorhydrat, $C_9H_{10}NClO.HCl$,

wird aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. —

Eine auffallende Reaction des β-Phenacetyldihydrotriazins zeigt sich darin, dass nicht allein die Salze, die sich ja in jeder Beziehung als Diazoverbindungen charakterisiren, sondern anch die Base selbst sich mit Aminen und Phenolen zu Azoverbindungen condensiren. Ich gebe im Folgenden die Beschreibung einiger dieser Azofarbstoffe, die sich beim schwachen Erwärmen der alkoholischen Lösung der beiden Componenten bilden; bei Gegenwart von Salzsäure oder Eisessig tritt die Farbstoffbildung meist schon in der Kälte ein.

Acetyl-β-Phendihydrotriazin und β-Naphtol.

Die gelbrothe Reactionsflüssigkeit erstarrt zu einem Brei glänzender, feiner Nadeln von orangerother Farbe, die sich nur in Eisessig leicht lösen, daraus aber erst auf Zusatz von Wasser wieder auskrystallisiren.

Acetyl-β-Phendihydrotriazin und Dimethylanilin.

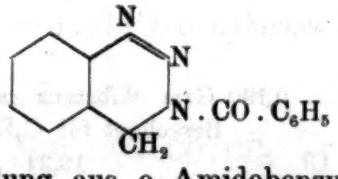
Dunkelgelbe Nadeln. Der Azokörper giebt ein rothes Chlorhydrat, das sich in Alkohol mit schöner, blutrother Farbe löst; auf Zusatz von Wasser fällt die gelbe Base wieder aus. Wolle wird schön kanariengelb gefärbt, und erwies sich die Färbung licht- und seifenecht.

Acetyl-β-Phendihydrotriazin und m-Phenylendiamin.

Goldgelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 196° schmelzen. Aus der mit Salzsäure sich intensiv roth färbenden Lösung in Alkohol erhält man mit Aether das Chlorhydrat der Azoverbindung in blutrothen Nadeln. Wolle wird orangegelb gefärbt.

IX.

Benzoyl-β-Phendihydrotriazin,



Die Darstellung dieser Verbindung aus o-Amidobenzylbenzamid, welches von S. Gabriel zuerst beschrieben worden, erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die des Acetylderivates. Die neue Base bildet, aus Aether krystallisirt, weisse, glänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln; aus Alkohol, den man zur Vermeidung von Verlusten nicht über 60° erwärmen darf, in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 114°—115° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether und warmem Alkohol, schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute an diesem wie an dem oben beschriebenen Acetyl-Derivat ist eine sehr gute und kommt der theoretischen nahe.

1. 0,1887 Grm. Substanz gaben 0,4915 Grm. CO_2 u. 0,083 Grm. H_2O.
2. 0,193 Grm. Substanz gaben 29,8 Ccm. N bei 741 Mm. B u. 16°.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,88	70,56 %	—
H	4,64	4,86 „	—
N	17,72	—	17,55 %.

Eine nach der Gefrierpunktsmethode mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab Zahlen:

I. M=213, II. M=222,

die dem berechneten Molekulargewicht M = 237 nahe kommen.

Das β-Phenbenzoyldihydrotriazin verhält sich im übrigen ganz ähnlich wie das Acetylderivat. Das Chlorhydrat fällt ölig aus und zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur; aus Wasser, in dem es sich leicht löst, wird mit Alkali die Base unverändert wiedergewonnen.

Dieses Triazin giebt gleich der Acetylverbindung kein Pikrat; das leicht zersetzliche

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}N_3O.HCl)_2PtCl_4$,

stellt fleischfarbene, feine Nädelchen dar, die schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser sind und gegen 85° verpuffen.

0,227 Grm. Salz enthielten 0,051 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N_3O.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	22,06	22,47 %.

Behandelt man das Benzoyltriazin mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme, so bilden sich unter Austritt von zwei Atomen Stickstoff die entsprechenden o-Halogenbenzylbenzamide, in sehr verdünnten Säuren das o-Oxybenzylbenzamid. Diese Processe verlaufen ziemlich glatt, und habe ich mir das Vergnügen nicht versagen wollen, die angeführten Derivate kennen zu lernen.

o-Chlorbenzylbenzamid, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_2.NH.CO.C_6H_5\end{cases}$.

Aus der bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmten Lösung des Triazins in concentrirter Salzsäure hatte sich ein braungelbes, in der Kälte erstarrendes Oel abgeschieden, welches, nachdem die Flüssigkeit mit Alkali

übersättigt, mit Aether aufgenommen wurde; beim Verdunsten des letzteren hinterblieben glänzende, wasserhelle Prismen, die sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser schwer lösten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt der neue Körper grosse, glänzende, farblose Nadeln dar, die bei 116°—117° schmelzen. Die Substanz verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien.

1. 0,1435 Grm. Substanz gaben 0,361 Grm. CO_2 u. 0,068 Grm. H_2O.
2. 0,1475 Grm. Substanz gaben 7,5 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 16°.
3. 0,274 Grm. Substanz gaben 0,156 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NClO$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	68,39	68,60 %	—	—
H	4,89	5,26 „	—	—
N	5,70	—	5,78 %	—
Cl	14,46	—	—	14,10 %.

o-Brombenzylbenzamid, $C_6H_4\begin{cases}Br\\CH_2 . NH . CO . C_6H_5\end{cases}$.

Aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, breiten Nadeln oder Blättchen, die bei 134° schmelzen; sie sind leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Aether und schwer löslich in Ligroïn.

0,1815 Grm. Substanz gaben 0,117 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NBrO$:	Gefunden:
Br	27,58	27,44 %.

o-Jodbenzylbenzamid, $C_6H_4\begin{cases}J\\CH_2 . NH . CO . C_6H_5\end{cases}$.

Dieses Derivat bildet, aus Aether umkrystallisirt, breite, flache, weisse Nadeln, aus 60procent. Alkohol schöne, glänzende Blättchen, deren Schmelzp. bei 154° gefunden wurde. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol und siedendem Benzol.

0,191 Grm. Substanz gaben 0,134 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NJO$:	Gefunden:
J	37,68	37,90 %.

o-Oxybenzylbenzamid, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2 . NH . CO . C_6H_5\end{cases}$.

Man kann dasselbe in geringer Menge aus der mit Alkali versetzten Lösung, welche zur Gewinnung des Chlorbenzylbenzamids mit Aether ausgeschüttelt worden, durch Ansäuern erhalten; der Hauptmenge nach bildet es sich, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Benzoyltriazins bis zum Sieden erhitzt. Die Verbindung bleibt dann beim Verdunsten des ätherischen Auszugs als ein gelbes Oel zurück, das bald zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper wird von Alkohol in jedem Verhältniss gelöst, ferner sehr leicht von Aether und Benzol. Aus Essigäther beim Verdunsten in glänzenden, weissen Nadeln, die bei 139°—140° schmelzen.

0,155 Grm. Substanz lieferten 8 Ccm. N bei 746 Mm. B u. 18°.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N	6,17	5,85 %.

Das o-Oxybenzylbenzamid löst sich in verdünnter Natronlauge; das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von absolutem Alkohol als mikrokrystallinisches, weisses Pulver aus.

Benzoyl-β-Phendihydrotriazin und β-Naphtol.

Das β-Phenbenzoyldihydrotriazin verbindet sich ebenfalls mit Aminen und Phenolen zu intensiv gefärbten Azokörpern, und zwar geht die Bildung der letzteren, wie beim Acetylderivat, in alkoholischer Lösung beim schwachen Erwärmen vor sich; ein Zusatz von Säure ist auch in diesem Falle nicht erforderlich. — Mit β-Naphtol erhält man eine orangerothe Lösung, aus der sich beim Erkalten prachtvolle, seideglänzende, purpurrothe Nadeln ausscheiden. Dieselben schmelzen bei 215° und lösen sich in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, ferner sehr schwer in Aether und Ligroïn. Die orangerothe, alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Natronlauge eine intensiv purpurrothe Färbung an, aus dieser Lösung krystallisirt jedoch der Farbstoff wieder unverändert aus. Die Färbung auf Wolle — rosa mit einem Stich ins Gelbe — ist in Folge des indifferenten Charakters

dieser Azoverbindung unecht. — Der Verbindung kommt folgende Constitution zu

$$C_6H_4\begin{cases} N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases},$$

und gab die Stickstoffbestimmung dementsprechende Zahlen.

0,202 Grm. Substanz lieferten 20 Ccm. N bei 742 Mm. B u. 20°.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O_2$:	Gefunden:
N	11,02	11,05 %

Reduction: Die Lösung in Eisessig bleibt mit Zinnchlorür unverändert, erst auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die rothe Färbung vollkommen. Die mit Alkali übersättigte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, und erwiesen sich die beim Verdunsten dieses Lösungsmittels zurückbleibenden Nadeln als identisch mit o-Amidobenzylbenzamid. Die Azoverbindung ist also bei der Reduction in normaler Weise gespalten worden:

$$C_6H_4\begin{cases} N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_4 =$$

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH .$$

Benzoyl-β-Phendihydrotriazin und Dimethylanilin.

Zu Büscheln vereinigte, orangegelbe Nädelchen. Schmelzp. 140°. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure dunkelblutroth; das Chlorhydrat scheidet sich in prachtvollen, metallisch glänzenden, blauen Nadeln aus.

Benzoyl-β-Phendihydrotriazin und m-Phenylendiamin.

Orangegelbe Nadeln, die gegen 160° unter Zersetzung schmelzen. — Chlorhydrat: Dunkelrothe, concentrisch gruppirte Nädelchen, die in Wasser dissociiren.

Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene;

von

R. Otto.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In dieser Abhandlung stelle ich die Ergebnisse einer Reihe von experimentellen Arbeiten zusammen, die auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung namentlich von den Herren F. Bormann, O. Schaffair und E. Heydecke zum Theil schon vor geraumer Zeit ausgeführt worden sind, zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die der Reihe des Aethylendiphenylsulfons und der entsprechenden Paratolylverbindung angehörenden höheren Disulfone. Es lehnen sich diese Arbeiten, die aus äusseren Gründen leider stellenweise nicht die Abrundung erhalten haben, die ich von vorneherein ihnen zu geben wünschte, ja Lücken aufweisen, an meine früheren Arbeiten über Disulfone an.[1]) Da die Otto'sche Synthese der Sulfone zur Darstellung des Isobutylendiphenylsulfons und der höheren Disulfone sich kaum noch anwendbar erwies, so wurde versucht, die Disulfone aus den entsprechenden Thioäthern durch Oxydation zu gewinnen. Bei dem Versuche der Darstellung des dem Isobutylendisulfon entsprechenden Thioäthers, aus Isobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid, zeigte sich nun aber, dass die Verbindungen unter Bildung von Phenyldisulfid und Isobutylen auf einander reagirten. Diese Beobachtung gab die Veranlassung, auch andere Alkylenhalogenverbindungen auf ihr Verhalten gegen Natriummercaptide sowie gegen Bleimercaptide zu prüfen. Die Ergebnisse der einschlägigen Arbeiten werden ebenfalls in dem Nachstehenden ihre Erörterung finden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 171 u. 321; **36**, 401 u. 433.

I. Propylendiphenylsulfon, $CH_3 . CHSO_2C_6H_5 . CH_2SO_2C_6H_5$.

Das Sulfon lässt sich nach der Otto'schen Synthese der Sulfone, durch Einwirkung von Propylenbromid (1 Mol.) auf benzolsulfinsaures Natrium (2 Mol.) in Alkohol am Rückflusskühler im Wasserbade, wie die entsprechende Aethylenverbindung darstellen.[1]) Da die Flüssigkeit wohl in Folge der gleichzeitig stattfindenden geringen Zersetzung, die das Bromid durch den Alkohol erleidet, sauer wird, so neutralisirt man sie zweckmässig von Zeit zu Zeit durch alkoholisches Kali. Als das Erhitzen nach etwa 4 Tagen unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit noch reichliche Mengen unzersetzten Bromids und Sulfinsäuresalzes, sodass auch hier[2]) schliesslich wohl ein Gleichgewichtszustand eingetreten war. Diesen Verhältnissen entsprechend betrug die Ausbeute an Sulfon dann auch nur etwa 40% der theoretischen.

Das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist und schliesslich aus Aether in den Zustand völliger Reinheit versetzte Disulfon stellte kleine, glänzende, platte Nadeln dar, die nicht in kaltem, wohl aber in siedendem Wasser löslich waren. Reichlich lösten sie sich auch in siedendem Alkohol und Benzol, sehr viel weniger in diesen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur. Ihr Schmelzpunkt lag glatt bei 116°. E. Stuffer, der die Verbindung aus dem Produkte der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Propylenbromid bei Gegenwart von Natronlauge, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 113° an.[3])

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,5	55,2 %
H	4,9	5,2 „
S	19,8	19,9 „.

[1]) Vergl. Rob. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Disulfone, dies. Journ. [2] 30, 171 u. 321.

[2]) Wie bei der Bildung des Aethylendiphenylsulfons unter ähnlichen Bedingungen (a. a. O.).

[3]) E. Stuffer, Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen. Ber. 23, 3226.

Verhalten gegen Kalilauge.

Wie schon E. Stuffer gefunden hat[1]), gehört das Propylendiphenylsulfon zu den Sulfonen, die gleich dem Aethylendiphenylsulfon bereits beim Erwärmen mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge im Wasserbade leicht und völlig, gemäss der Gleichung:

$$C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2 + KaOH = C_6H_5KaSO_2 + C_3H_6 . SO_2C_6H_5 . OH,$$

die eine ihrer Sulfongruppen in Form von Sulfinsäuresalz abspalten. Die Frage, welche dieses sei, ob die an dem endständigen oder die an dem mittelständigen Kohlenstoffatome befindliche, hat E. Stuffer nicht in den Kreis seiner Untersuchungen hineingezogen. Es hat sich nun herausgestellt, dass bei der in Rede stehenden Reaction die Sulfongruppe am endständigen Kohlenstoffatom eliminirt wird, sodass der Vorgang in der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array} + KaOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + C_6H_5KaSO_2$$

seinen Ausdruck findet, und demnach der neben dem Sulfinsalz sich bildende Alkohol als

Phenylsulfonnormalpropylalkohol

angesprochen werden muss.

20 Grm. des Sulfons wurden in 100 Ccm. Wasser suspendirt mit 25 Ccm. einer 33procent. Natronlauge am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Das Sulfon löste sich bald, und als sich nach einigen Stunden durch Abscheidung einer braunen, harzigen Substanz (U) eine tiefer greifende Wirkung der Lauge bemerkbar machte, wurde nach Entfernung von U die Flüssigkeit erkalten gelassen und nach Absättigung mit Kohlensäure ausgeäthert. Der Aetherauszug hinterliess beim Eindunsten eine syrupöse Masse, die nach einigen Tagen fast vollständig strahlig krystallinisch erstarrte. Nach Abpressen zwischen Fliesspapier lieferte das Produkt aus Aether kleine, weisse, glatt bei 46° schmelzende Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich waren und den der Formel des Phenylsulfonpropylalkohols entsprechenden Schwefelgehalt zeigten.

---

[1]) A. a. O.

	Berechnet:	Gefunden:
S	16,0	15,8 %.

Die mit Aether behandelte wässrige Flüssigkeit enthielt benzolsulfinsaures Natrium, das dem Rückstande derselben durch Weingeist entzogen wurde. Erhalten 9 Grm. Theorie 10 Grm.

Constitution des Phenylsulfonpropylalkohols. Dass die in Rede stehende Verbindung das Monophenylsulfonsubstitut des Normalpropylalkohols und nicht das des secundären Alkohols darstellt, wird nun dadurch zweifellos bewiesen, dass sie sich durch Behandlung mit Natriumamalgam in sulfinsaures Salz und ein Produkt überführen liess, welches auf dem Wege der Oxydation Propionsäure lieferte, hiernach nur Normalpropylalkohol sein konnte. Wäre die fragliche Verbindung Phenylsulfonisopropylalkohol, so hätte sie bei Einwirkung von nascentem Wasserstoff Isopropylalkohol liefern müssen, und dieser schliesslich bei der Oxydation Aceton. Der Process vollzog sich demnach nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HSO_2C_6H_5.^{1})$$

5 Grm. des fraglichen Alkohols wurden in Wasser mit Natriumamalgam mehrere Stunden lang bei Wasserbadwärme behandelt, worauf von der entstandenen alkalischen Flüssigkeit, die mit Zink und Salzsäure sofort reichliche Mengen Phenylmercaptan entwickelte, etwa die Hälfte abdestillirt wurde.

Dieses Destillat gab nach Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei erneuter Destillation eine sauer reagirende Flüssigkeit, aus der sich mittelst kohlensauren Silbers ein Salz in perlmutterglänzenden Blättchen von den Eigenschaften und dem Silbergehalte des propionsauren Silbers gewinnen liess.

	Berechnet für $C_3H_5AgO_2$:	Gefunden:
Ag	59,66	59,5 %.

[1]) Analog wird Phenylsulfonäthylalkohol durch nascenten Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit in Aethylalkohol und Sulfinsäuresalz verwandelt. Vergl. die oben citirte Abhandlung über Disulfone.

Hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften des fraglichen Alkohols hat mir Herr Dr. Luigi Brugnatelli (am mineralogischen Institute der Universität zu Rom) auf Grund eigener Untersuchungen Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

Krystalle aus Benzol. Lange, nach der c-Axe gestreckte, farblose, durchsichtige, stark glasglänzende Formen.

Monosymmetrisch: $a : b : c = 0{,}9049 : 1 : ?$
$\beta = 59^\circ\ 21'$.

Beobachtete Formen: {001}, {010}, {110}.
$(110) : (1\bar{1}0) = 75^\circ\ 48'$,
$(110) : (001) = 66^\circ\ 17'$.

Es wurde keine deutliche Spaltbarkeit beobachtet. Durch (010) tritt eine optische Mittellinie heraus, die optische Axenebene steht also normal zur Symmetrieebene. Eine optische Elasticitätsaxe macht mit c im spitzen Axenwinkel β einen Winkel von beiläufig 21° (weisses Licht).

Die wenigen Versuche, welche das Verhalten des Alkohols gegen andere Verbindungen festzustellen beabsichtigten, sind über das Stadium orientirender nicht hinausgekommen.

Mittelst Benzoylchlorids wurde aus der Natriumverbindung des Phenylsulfonpropylalkohols ein

Benzoësäureester, $CH_3 . CHSO_2C_6H_5 . CH_2 . OC_7H_5O$

dargestellt, der aus Weingeist in Nadeln krystallisirte, die bei 71°—72° schmolzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Schwefel	10,52	10,61 %.

Bei der Oxydation des Alkohols mittelst einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Benzol und Schwefelsäure unter jeweiliger geringer Erwärmung entstand eine Flüssigkeit, der Aether eine nach Essigsäure oder Propionsäure riechende Verbindung entzog, und in welcher sich dann Benzolsulfonsäure nachweisen liess (durch Ueberführung in das ölige Chlorid und demnächst ins Amid vom Schmelzp. 148°). Es scheint hiernach, als wenn der Alkohol durch Oxydation nicht, wie der entsprechende Phenylsulfonäthylalkohol, der dabei in Phenylsulfonessigsäure verwandelt wird[1]), in die

[1]) Vergl. die mehrfach erwähnte Abhandlung über Disulfone.

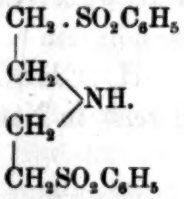
α-Phenylsulfonpropionsäure übergeht, sondern unter Abspaltung der Sulfongruppe Zersetzung erleidet.

Produkt U. Das oben so bezeichnete braune, wasserunlösliche Produkt der Einwirkung der Natronlauge auf Propylendiphenylsulfon lieferte nach gehöriger Reinigung aus Aether farblose Krystalle, die bei 146°—147° schmolzen. Die Menge derselben betrug höchstens 0,1 Grm., sodass von einer näheren Untersuchung Abstand genommen werden musste. Wahrscheinlich stellt dieses Produkt einen Aether von der Formel $(CH_3.CHSO_2C_6H_5.CH_2)_2O$ dar.

Diese Annahme erscheint bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt in Anbetracht dessen, dass bei der Zerlegung des Aethylendiphenylsulfons durch Kalilauge neben Phenylsulfonäthylalkohol eine gewisse Menge des entsprechenden Aethers sich bildet. (A. a. O.)

Verhalten gegen wässriges Ammoniak.

Aethylendiphenylsulfon giebt mit wässrigem Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Sulfinsäuresalz Diphenylsulfonäthylamin:



(A. a. O.).

In wässrigem Ammoniak löste sich, wie ein mit einer sehr geringen Menge von Propylendiphenylsulfon angestellter Versuch ergab, dieses beim Erwärmen leicht und fast völlig auf. Die entstandene Flüssigkeit trat an Aether ein Oel ab, das alkalisch reagirte und mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung einen hellgelben Niederschlag gab.

Verhalten gegen nascenten Wasserstoff.

Wie das Aethylendiphenylsulfon (a. a. O.), so wird auch das Propylendiphenylsulfon durch in saurer Lösung sich entwickelnden Wasserstoff (Zink und Salzsäure in Weingeist) nicht im Geringsten verändert. In alkalischer Flüssigkeit (Natriumamalgam) muss selbstverständlich durch nascenten Wasserstoff eine Reduction eintreten, nachdem das Alkali zuvor das Sulfon

in Phenylsulfonpropylalkohol und Sulfinsäuresalz zerlegt hat (s. oben).

Propylendiphenylsulfon aus dem entsprechenden Thioäther.

Es wird unten gezeigt werden, dass auf Isobutylenbromid und auch auf höhere Glieder der Reihe der Alkylenbromide Natriumphenylmercaptid unter Bildung von Alkylenen einwirkt. Es schien hiernach angezeigt, durch einen besonderen Versuch die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob nicht etwa schon das Propylenbromid durch jenes Mercaptid zum geringen Theil wenigstens eine analoge Zersetzung unter Bildung von Propylen und Phenyldisulfid, gemäss der Gleichung:

$$C_3H_6Br_2 + 2\,NaSC_6H_5 = C_3H_6 + 2\,NaBr + (C_6H_5)_2S_2,$$

erleidet.

Der Versuch, bei welchem etwa 5 Grm. Propylenbromid mit der erforderlichen Menge Natriumphenylmercaptid in Alkohol zersetzt und die dabei auftretenden Gase, zur Ueberführung etwa darin enthaltenen Propylens in Isopropyljodid[1]), in eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Jodwasserstoff eingeleitet wurden, ergab ein völlig negatives Resultat; es bildete sich keine Spur jenes Jodids, und das Reactionsprodukt bestand, übereinstimmend mit den betreffenden Angaben von E. Stuffer (a. a. O.), lediglich aus Propylendiphenylsulfid, ohne irgend welche Beimengung von Phenyldisulfid. Dem entsprechend lieferte es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (sie wurde in Eisessig vorgenommen) nur Propylendiphenylsulfon, das nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus Weingeist, gleich dem aus Propylenbromid und sulfinsaurem Salz erhaltenen Sulfone, bei 115°—116° schmolz.

Eine mit dem beschriebenen Propylendiphenylsulfon stereoisomere Verbindung entsteht nach R. Otto[2]) aus dem Dibromadditionsprodukte des Allylphenylsulfons,

$$CH_2Br.CHBr.CH_2SO_2C_6H_5,$$

neben Allyltriphenylsulfon bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium.

---

[1]) Propylen wird durch concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure leicht in Isopropyljodid verwandelt (Ann. Chem. **145**, 275).

[2]) Vergl. dessen Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Sulfone I. Ueber Allylphenylsulfon u. Allyltolylsulfon. Ann. Chem. **283**, 181.

II. Propylendiparatolylsulfon, $CH_3 . CHSO_2C_7H_7 . CH_2SO_2C_7H_7$.

Die Bildung dieses Sulfons vollzog sich aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Propylenbromid in alkoholischer Flüssigkeit wie die der entsprechenden Phenylverbindung.

Das Sulfon bildet kleine Blättchen, die in siedendem Alkohol reichlich löslich sind, sich kaum in kaltem Alkohol, nicht in Wasser lösen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 143°—144° gefunden.

	Berechnet:	Gefunden:
S	18,2	18,5 %.

III. Trimethylendiphenylsulfon, $CH_2SO_2C_6H_5 . CH_2 . CH_2SO_2C_6H_5$.

Nach der Otto'schen Methode aus sulfinsaurem Salz und Trimethylenbromid wie die unter I und II beschriebenen Disulfone zu erhalten. Die Bildung von Schwefelsäure bei der Entstehung der Verbindung weist darauf hin, dass auch eine Nebenreaction statt findet. Im Einklange hiermit steht die weitere Thatsache, dass bei einem Versuche ausser dem gesuchten starren Sulfone ein dickflüssiges, nicht näher untersuchtes Produkt erhalten wurde, das durch Verweilen des Gemisches auf poröser Platte entfernt werden konnte.

Das Trimethylendiphenylsulfon bildete Krystalle, die bei 127°—128° schmolzen[1]) (nach Stuffer [a. a. O.] liegt der Schmelzpunkt der Verbindung bei 125°—126°), sich in Wasser und kaltem Weingeist kaum, leicht dagegen in heissem Weingeist, in Benzol und namentlich in Chloroform lösten.

	Berechnet:	Gefunden:
S	19,8	19,9 %.

[1]) Nach Stuffer sollen diese Krystalle würfelförmig sein. Mein College, Hr. Dr. J. Kloos, hat mir dieselben wie folgt beschrieben: Vielgestaltete Kryställchen, welche z. Thl. das Aussehen quadratischer Pyramiden mit basischen Endflächen haben, z. Thl. rectangulär säulenförmig, endlich auch tafelförmig ausgebildet sind. An allen scheint ein und dasselbe Flächenpaar hervorragend ausgebildet zu sein. Sie polarisiren lebhaft und löschen sämmtlich und nach allen hervorragend entwickelten Kanten orientirt aus, sind daher wohl unzweifelhaft zum rhombischen Krystallsystem gehörig.

Dasselbe Sulfon (Schmelzp. 127°—128°) liess sich auch durch Oxydation des entsprechenden Thioäthers unter Zusatz von Benzol mit einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung darstellen. Der ölige Thioäther wurde aus Natriumphenylmercaptid und Trimethylenbromid in alkoholischer Flüssigkeit leicht erhalten.

Der Thioäther bildete sich glatt, ohne Abspaltung eines Alkylens (s. S. 291).

Verhalten gegen Natronlauge.

5 Grm. des Sulfons, in 50 Ccm. Wasser suspendirt, wurden unter Zusatz von 50 Ccm. einer 33procent. Natronlauge 5 Tage lang im Wasserbade erhitzt. Es konnte in der alkalischen Flüssigkeit nach Abtrennung des Sulfons keine Spur von sulfinsaurem Salz nachgewiesen werden.

Ebenso wenig erlitt das Sulfon auch nur die geringste Veränderung, als es 4 Tage lang mit einer alkoholischen 15procent. Natronlauge (auf je 2 Grm. Sulfon 25 Ccm. der Lauge) am Rückflusskühler erhitzt wurde. Als aber die Flüssigkeit 4 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf etwa 120° erwärmt wurde, war Zersetzung eingetreten. Die braun gefärbte Flüssigkeit liess, nach Entfernung abgeschiedener harziger Produkte und Verjagung des Alkohols, auf Zusatz von Wasser eine braune, bald krystallinisch erstarrende Masse fallen (M), die nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle strahlig angeordnete Nadeln bildete, welche bei 85° schmolzen. Die Vermuthung, dass in diesem Produkte β-Phenylsulfonpropylalkohol, $CH_2SO_2C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$, vorlag, der neben Sulfinsäuresalz gemäss der Gleichung:

$$CH_2SO_2C_6H_5 . CH_2 . CH_2SO_2C_6H_5 + NaOH = CH_2SO_2C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH + C_6H_5SO_2Na,$$

aus dem Sulfon entstanden sein konnte, traf nicht zu, da die fragliche Verbindung in benzolischer Lösung mit Natrium keinen Wasserstoff entwickelte. Da aber in dem wässrigen Filtrate von M reichliche Mengen von Sulfinsäuresalz[1]) nach-

[1]) Bei einem mit 20 Grm. des Trimethylensulfons angestellten Verseifungsversuche wurden statt 8,7 Grm. Sulfinsäure, d. i. die theoretische Menge, 8 Grm. der Verbindung erhalten.

gewiesen werden konnten, so blieb nur die Annahme übrig, dass jene Verbindung den zu dem genannten Alkohol gehörenden Aether darstellte und aus ersterer, intermediär entstandener Verbindung durch Wasserabspaltung hervorgegangen sei. Aehnliche Vorgänge sind von R. Otto u. A. bei der Zersetzung des Aethylendiphenylsulfons durch Kalilauge beobachtet und in seiner mehrfach angeführten Abhandlung über Disulfone eingehend dargelegt worden.

Dass nun in der That die in Rede stehende Substanz den β-Diphenylsulfonpropyläther darstellte, bewies die Elementaranalyse.

	Berechnet für $(C_3H_6SO_2C_6H_5)_2O$:	Gefunden:
C	56,5	56,2 %
H	5,7	5,7 „ .

Ueber die krystallographischen Eigenthümlichkeiten der Verbindung hat mir L. Brugnatelli nachstehende Mittheilung gemacht.

β-Diphenylsulfonpropyläther.

Gelbliche, ziemlich durchsichtige, glasglänzende Krystalle.

Monosymmetrisch: $a : b : c = 0{,}875 : 1 : ?$

$\beta = 73° 28'$.

Aus $(100) : (001) = 73° 28'$

$(100) : (110) = 40°$.

Beobachtete Flächen: {001}, {100}, {110}.

Auch {$\bar{1}$11} kommt manchmal vor, konnte aber nicht gemessen werden.

Die Krystalle sind tafelartig nach {001} ausgebildet. Wenig schief durch {001} tritt eine optische Mittellinie heraus.

Ich habe nun dem beregten Vorgange gegenüber und nachdem E. Baumann den von mir zuerst an dem Aethylendiphenylsulfon nachgewiesenen Process, bei welchem ein Sulfon durch Alkalilauge unter Bildung von Sulfinsäuresalz zerlegt wird, als Verseifung bezeichnet hat, das Trimethylendiphenylsulfon als eine verseifbare Verbindung angesprochen.[1]) Dagegen hat aber Baumann Einspruch erhoben.[2])

[1]) Vergl. R. Otto, Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen. Ber. 24, 1832.

[2]) Vergl. Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester, ebendas. S. 2272, sowie die frühere Abhandlung von E. Stuffer, ebendas. 23, 1408 u. 3226.

Er will als verseifbar nur solche Sulfone bezeichnet wissen, die unter ganz bestimmten Bedingungen — ausnehmend leicht — bei Einwirkung von Normallauge und unter gewöhnlichem Drucke, im Wasserbade schon, die in Rede stehende Zersetzung erleiden, sich also in dieser Beziehung den Sulfinsäureestern an die Seite stellen lassen, z. B. alle solche Disulfone, die wie das Aethylendiphenylsulfon und die entsprechende Propylenverbindung die Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Mich will es bedünken, als wenn diese Beschränkung des Begriffes „verseifbar" eine ungewöhnliche, gezwungene genannt werden darf.

Wenn man den Vorgang der Abspaltung einer Sulfongruppe z. B. aus dem Propylendiphenylsulfon unter der Einwirkung von Normalnatronlauge bei Wasserbadwärme als Verseifung bezeichnet, das Sulfon als ein verseifbares, so wird man sich berechtigt halten dürfen, den durchaus analogen Vorgang an dem Trimethylendiphenylsulfon auch Verseifung zu nennen und das Sulfon als verseifbar anzusprechen, selbst wenn dieser Vorgang sich an der Trimethylenverbindung erst unter Anwendung gewaltsamerer Mittel (alkoholisches Alkali und Druck) vollzieht. Wenn nicht, wie soll man ihn dann nennen? Giebt es nicht unter den Estern Körper, die ausserordentlich leicht, schon durch Wasser und bei Wasserbadwärme in ihre Componenten zerfallen, während andere dazu alkolischen Kalis, sowie hohen Drucks und hoher Temperatur benöthigen, und bezeichnet man nicht alle diese Ester trotzdem als verseifbare? Analoge Verhältnisse liessen sich für zahlreiche andere Kategorien chemischer Verbindungen entwickeln, z. B. für die der Chloranhydride von Säuren. Alle diese Verbindungen sind durch Wasser zersetzbar, wenn auch in sehr ungleichem Grade. Ich erinnere an die nicht geringen Unterschiede, die in dieser Hinsicht Aethylsulfonchlorid, Toluolsulfonchlorid und Benzolsulfonchlorid zeigen. Trotzdem ist es aber üblich, das eine wie das andere dieser Halogenanhydride als durch Wasser zersetzbar zu bezeichnen.

Diesen Ausführungen gemäss darf ich wohl auch das Trimethylendiphenylsulfon zu den verseifbaren Sulfonen rechnen, wenn es auch nicht in demselben hohen Grade diese Eigenschaft besitzt, als das isomere Propylensulfon, in dem

die beiden Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Dabei soll zugegeben werden, was ja durch die oben beschriebenen Versuche und in völliger Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche von E. Stuffer dargethan wurde, dass die Disulfone von der allgemeinen Formel $(CH_2)_n(CH_2SO_2R)_2$, welche gleich dem Trimethylendiphenylsulfon die beiden Sulfongruppen an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, wässriger und auch alkoholischer Kalilauge gegenüber bei Wasserbadwärme beständige Verbindungen darstellen. F. Krafft und W. Vorster haben kürzlich nachgewiesen [1]), dass unter gewissen Bedingungen Sulfobenzid durch Schwefel unter Bildung von Phenylsulfid und Schwefeldioxyd zerlegt wird, und diesem Vorgange gegenüber das Sulfon mit vollem Recht als reducirbar bezeichnet, obschon man früher nur solche Sulfone als reducirbar betrachtete, die durch nascenten Wasserstoff unter Bildung von Sulfinsäure Zersetzung erlitten. In gewissem Sinne könnte man sogar die von denselben Autoren nachgewiesene Ueberführung des Sulfobenzids in Diphenyl und benzolsulfinsaures Natrium durch Natrium als eine Art von Verseifung ansehen, weil dabei die eine Sulfongruppe in dieses Salz verwandelt wird, ganz so wie die eine der Sulfongruppen z. B. des Aethylendiphenylsulfons schon unter der Einwirkung von wässriger Kalilauge in Sulfinat übergeht.

Gegen nascenten Wasserstoff sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung verhielt sich das Trimethylendiphenylsulfon völlig indifferent.

IV. Trimethylenditolylsulfon, $CH_2SO_2C_7H_7 . CH_2 . CH_2SO_2C_7H_7$.

Aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Trimethylenbromid wie das unter III beschriebene Sulfon zu erhalten. Auch bei der Entstehung dieser Verbindung wurde die Bildung von Schwefelsäure beobachtet. Ausbeute gut, etwa 50 % der theoretischen. Das Sulfon bildete aus Alkohol glänzende, bei

---

[1]) Vergl. Ueber die Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid. Ber. 26, 2813.

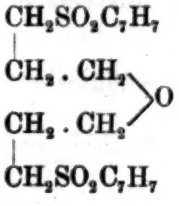
124°—125° schmelzende Blättchen, die reichlich in heissem Weingeist, nicht in Wasser sich auflösten.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	57,95	57,7	57,6 %
H	5,68	5,7	5,8 „.

Verhalten gegen Kalilauge.

Wie die entsprechende Phenylverbindung, wurde das Trimethylenditolylsulfon selbst nicht durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter wässriger oder alkoholischer Kalilauge unter gewöhnlichem Drucke angegriffen, erst unter Druck wirkte letztere auf die Verbindung ein.

Nach etwa vierstündigem Erhitzen derselben mit jener Lauge im geschlossenen Rohre auf 115°—120° war völlige Verseifung eingetreten. Die Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen von Toluolsulfinsäuresalz (Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Sulfinsäure 85°) und eine durch Wasser fällbare Verbindung, die nach ihrer Reinigung farblose, bei 79°—80° schmelzende, in Alkohol, Aether und auch Benzol lösliche Krystalle darstellte, welche nach ihrer Zusammensetzung als β-Ditolylsulfonpropyläther:



angesprochen werden müssen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,53	58,2 %
H	6,34	6,5 „.

Man darf auch hier wohl annehmen, dass dieser Aether erst secundär, als Produkt der Zersetzung des primär sich bildenden entsprechenden Alkohols entsteht.

V. Versuche der Darstellung des Isobutylendiphenylsulfons, $(CH_3)_2CSO_2C_6H_5 . CH_2SO_2C_6H_5$.

Isobutylenbromid und Sulfinsäuresalz.

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Isobutylenbromid und Benzolsulfinsäuresalz in alkoholischer Lösung schieden

sich bald unter Sauerwerden der Flüssigkeit (zurückzuführen z. Thl. auf die Bildung von Schwefelsäure) reichliche Mengen von Bromnatrium ab, so dass von Zeit zu Zeit mit Soda neutralisirt wurde. Die Ausbeute an Sulfon, das der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols durch Aether entzogen wurde, stand in keinem Verhältnisse zu den angewandten Mengen der Ausgangsmaterialien und der gebildeten Menge des Bromnatriums; wahrscheinlich wurde durch den Alkohol und das Wasser das Butylenbromid für sich in hervorragender Weise zersetzt. Ein Versuch, sulfinsaures Natrium mit dem Alkylenbromide bei Ausschluss von Wasser, in Benzol, zur chemischen Reaction zu bringen, führte zu einem negativen Ergebnisse. Selbst beim Erhitzen der Verbindungen bei etwa 110° im geschlossenen Rohre traten dieselben nicht in Wechselwirkung.

Das Produkt, welches in alkoholischer Flüssigkeit aus Isobutylenbromid und dem Sulfinsäuresalz erhalten worden war, stellte eine dickflüssige, schwach gelbliche Substanz dar, die, in Wasser unlöslich, sich in jedem Verhältnisse mit Aether wie auch mit Benzol mischen liess. Brom war in derselben nicht oder nur in ganz leisen Spuren mittelst der Beilstein'schen Probe nachweisbar.

Der Schwefelgehalt des Produktes wurde zu 18,0 % gefunden. Die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CSO_2C_6H_5 . CH_2SO_2C_6H_5$ verlangt 18,9 % Schwefel.

Verhalten gegen Natronlauge.

3 Grm. des Produktes wurden mit 20 Ccm. Normalnatronlauge[1]) 2 Tage lang im Wasserbade erwärmt. Beim Zurücktitriren ergab sich, dass genau 8,85 Ccm. des Alkalis verbraucht waren; die eine der beiden Sulfongruppen musste hiernach in Sulfinsäuresalz übergeführt sein. Der bei der Reaction entstandene Alkohol, muthmaasslich entweder

$(CH_3)_2COH . CH_2SO_2C_6H_5$ oder $(CH_3)_2CSO_2C_6H_5 . CH_2OH$[2]),

[1]) Statt 17,7 Ccm., d. i. die Menge Lauge, die zur Ueberführung der beiden Sulfongruppen des Produktes in Sulfinat erforderlich gewesen wären.

[2]) Bzw. das Phenylsulfonsubstitut des tertiären Butylalkohols oder das eine der beiden möglichen Phenylsubstitute des Isopropylcarbinols.

wurde nicht weiter untersucht. Er gab mit wässrigem Ammoniak eine intensiv rothe Färbung, die beim Verdunsten des Ammoniaks wieder verschwand. Die Sulfinsäure liess sich in der alkalischen Lösung leicht nachweisen, durch Ueberführung in das charakteristische Thiophenol mittelst Zink und Salzsäure.

Wenn das Produkt der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Isobutylenbromid wirklich das gesuchte Disulfon darstellte, so ergiebt sich aus diesem Versuche, dass sich dasselbe analog allen solchen Disulfonen, die die Sulfongruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, leicht durch ätzende Alkalien unter Abspaltung der einen der beiden Gruppen als Sulfinat (Stuffer'sche Regel) verseifen lässt.

Isobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid.

Die geringe Ausbeute an Sulfon, die die Otto'sche Methode ergab, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, die Verbindung mittelst des Thioäthers darzustellen. Zu dem Zwecke wurden zunächst 61,3 Grm. Thiophenol durch 12,82 Grm. Natrium in Alkohol ins Mercaptid verwandelt und nach Zusatz von 60,2 Isobutylenbromid gelinde erwärmt. Bei einer gewissen Temperatur fand lebhafte Gasentwicklung statt, und es schied sich neben Bromnatrium in reichlicher Menge eine Verbindung aus, die sich durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften als Phenyldisulfid auswies. Sie schmolz bei 60°.

Bei der Elementaranalyse gab sie 65,8 % C, 4,9 % H und 29,5 % S. $(C_6H_5)_2S_2$ verlangt 66,0 % C, 4,6 % H und 29,4 % S.

Nach einstündigem Erwärmen wurde der Versuch unterbrochen. Die alkoholische Lösung gab beim Eindunsten nur ein Gemenge von Phenyldisulfid und Bromnatrium. Die Menge der ersteren Verbindung betrug 55 Grm., gegenüber 60,7 Grm., d. i. die Menge, die bei Abspaltung des gesammten in dem angewandten Thiophenol enthaltenen Thiophenyls in Form von Phenyldisulfid sich hätte ergeben müssen.

Die folgenden Versuche bezweckten nun den Nachweis des bei der in Rede stehenden Reaction sich bildenden Gases. Da es gegenüber den entwickelten Ergebnissen sehr wahrscheinlich war, dass der Process sich gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr\,.\,CH_2Br + 2\,C_6H_5SNa = 2\,NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$$

vollzog, das Gas demnach aus Isobutylen bestand, so wurde nunmehr unter Zugrundelegung der weiteren Annahme, dass diese Verbindung durch concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit in tertiäres Butyljodid, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CJ.CH_3$ sich verwandeln lässt, dem Kolben mit den in Alkohol gelösten Verbindungen (Isobutylenbromid und Natriummercaptid) eine sog. Peligot'sche Röhre mit ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure angefügt und darauf gelinde erwärmt.[1])

Nach Beendigung des Versuchs war auf der Jodwasserstoffsäure eine ätherische Flüssigkeit wahrzunehmen, die bei dem Verdünnen mit Wasser zu Boden sank, nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit zwischen 96° und 98° unter partieller Zersetzung (Jodabspaltung) destillirte und hiernach sowie auch nach ihrem Jodgehalte (gefunden 68,9%; berechnet 69,1%) als tertiäres Butyljodid angesprochen werden konnte.

Die Menge des auf diesem Wege bei mehreren und unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellten Versuchen erhaltenen Butyljodids war, bemerkenswerther Weise, eine ausserordentlich geringe, so dass der Möglichkeit Raum gegeben werden muss, dass bei der Reaction zwischen dem Isobutylenbromid und dem Mercaptide auch noch andere gasförmige Zersetzungsprodukte sich ergeben. Mir schien es so, als ob die sich entwickelnden Gase nach Acetylen rochen, in welchem Falle ein Theil des Isobutylens sich sofort weiter, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 = C_2H_2 + (CH_3)_2\,;$$

zerlegt haben konnte, eine, wie ich zugeben will, etwas gezwungene Annahme.

Die Bildung von Isobutylen aus Isobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid, welche man geneigt sein dürfte, auf die Wirkung des in dem Mercaptide enthaltenen Natriums zurückzuführen, ist deshalb in besonderem Grade interessant, weil Natrium, selbst in Form von Amalgam angewandt —

[1]) Der Kolben war zur möglichsten Zurückhaltung der Weingeistdämpfe zunächst mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler verbunden.

wovon ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugen konnte, auf Isobutylenbromid kaum, selbst beim Erhitzen einwirkt. Auch auf eine benzolische Lösung der Alkylenverbindung war das Metall ohne Wirkung, und ebenso wenig reagirte Magnesium, in Form von Magnesiumfeile auf das Bromid.

Isobutylenbromid und Natriumtolylmercaptid.

12 Grm. Isobutylenbromid wurden in alkoholischer Lösung mit 16,2 Grm. Natriumthiokresol im Wasserbade wie bei den oben erörterten Versuchen auf einander einwirken gelassen. Die Reaction vollzog sich sehr schnell und analog, unter Bildung von Tolyldisulfid (Schmelzp. 43°—44°) und Isobutylen, das, wie ebenfalls oben angegeben wurde, durch Ueberführung in tertiäres Butyljodid (Siedep. 96°—98°) nachgewiesen werden konnte. Die Menge des erhaltenen Disulfids betrug 13 Grm., gegenüber 13,6 Grm., d. i. die theoretische.

Isobutylenbromid und Natriumäthylmercaptid.

Es schien mir von Interesse, durch einen Versuch zu entscheiden, ob Natriummercaptide, die der aliphatischen Reihe angehören, auf Isobutylenbromid analog den Natriumverbindungen von aromatischen Mercaptanen einwirken.

Zu diesem Zwecke wurden genau wie bei den beschriebenen Versuchen 15 Grm. Isobutylenbromid mit 11,6 Grm. Natriumäthylmercaptid zusammengebracht. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbade war die Reaction beendigt. Aus der vorgelegten concentrirten Jodwasserstoffsäure schied sich auf Zusatz von Wasser zwischen 96° und 98° siedendes tertiäres Butyljodid ab, Beweis, dass bei der Reaction Isobutylen sich gebildet hatte. Aus der alkoholischen Flüssigkeit, die reichliche Mengen von ungelöstem Bromnatrium enthielt, konnte durch Wasser Aethyldisulfid abgeschieden werden, das an seinem Siedepunkte, 152°—153°, und auch daran erkannt wurde, dass es durch Zink und Salzsäure in das so charakteristisch riechende Mercaptan sich verwandeln liess. Hiernach wirken Natriumäthylmercaptid und Isobutylenbromid in analoger Weise wie Natriumthiophenol und das Dibromid auf einander ein.

Endlich schien es mir interessant genug, die Frage expe-

rimentell zn lösen, ob analog den Natriummercaptiden Mercaptide mit weniger positiven Metallen auf Isobutylenbromid einwirken. Zu dem Zwecke wählte ich das Bleithiophenol, das sich aus einer alkoholischen Lösung des Mercaptans fast quantitativ durch eine weingeistige Lösung von Bleiacetat in Gestalt eines schönen gelben Präcipitates fällen lässt.

Isobutylenbromid und Bleiphenylmercaptid.

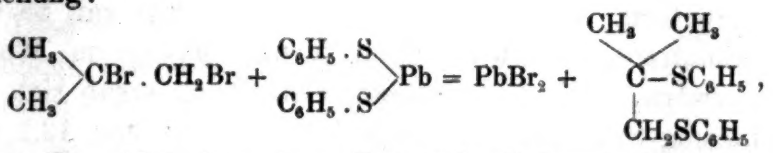
20 Grm. des Mercaptides wurden mit einem Ueberschuss von Isobutylenbromid (30 Grm.), um Durchtränkung zu ermöglichen, in einer Retorte im Oelbade auf ungefähr den Siedepunkt des Bromids (149°) bis zur Beendigung der Reaction, Entfärbung des gelben Mercaptides, erhitzt. Die vorgelegte concentrirte Jodwasserstoffsäure liess beim Verdünnen mit Wasser tertiäres Butyljodid fallen, hatte also Isobutylen aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des unveränderten Isobutylenbromids von dem Retorteninhalt wurde derselbe mit wenig erwärmtem absolutem Alkohol ausgezogen. Was ungelöst blieb, bestand aus Bromblei. Das Filtrat von diesem gab beim Verdunsten zunächst bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid und schliesslich ein öliges Produkt, das bei seiner Oxydation mittelst einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von etwas Benzol und Schwefelsäure ausser geringen Mengen von Phenyldisulfid, das in dem Ausgangsmateriale höchst wahrscheinlich präexistirte, als wesentliches Produkt eine Verbindung lieferte, die nach ihrem Schmelzpunkt (152°) und sonstigen Eigenschaften nur Isobutylendiphenylsulfon sein konnte.

	Berechnet:	Gefunden:
S	18,9	19,0 %.

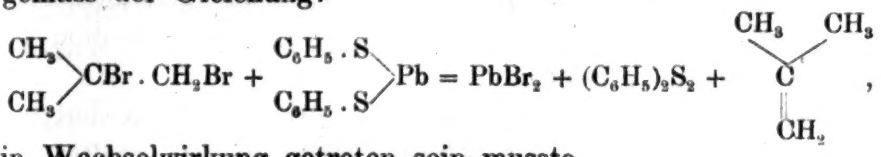
Die völlige Trennung des Sulfons von dem beigemengten Disulfid gelang erst durch Behandlung des Gemenges in Wasser mit Zinkstaub, wodurch das Disulfid leicht in Zinkmercaptid verwandelt werden konnte, und demnächstiges Erhitzen der Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure bis zum Sieden, wodurch Mercaptan frei gemacht wurde und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass die Reaction zwischen dem Bleimercaptide und dem Isobutylenbromide in

zwei Richtungen verlief, dass einmal ganz normal, gemäss der Gleichung:



neben Bromblei der dem Isobutylendiphenylsulfon entsprechende Thioäther entstanden war, während der Rest der Verbindungen unter Bildung von Phenyldisulfid und Isobutylen, gemäss der Gleichung:



in Wechselwirkung getreten sein musste.

VI. Pseudobutylendiphenylsulfon, $CH_3 . CHSO_2C_6H_5 . CHSO_2C_6H_5 . CH_3$.

Pseudobutylenbromid und Sulfinsäuresalz.

10 Grm. β-Butylenbromid, $CH_3 . (CHBr_2)_2CH_3$ (symmetrisch dimethylirtes Aethylenbromid), wurden mit 16 Grm. benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol erhitzt. Es trat bald unter intensiver Gelbfärbung saure Reaction ein, die, weil sie immer wiederkehrte, wie bei den beschriebenen Versuchen von Zeit zu Zeit beseitigt wurde. Nach mehreren Tagen enthielt die Flüssigkeit noch reichliche Mengen unveränderten Sulfinsäuresalzes sowie Bromids. Von diesem wurde das durch Wasser gefällte ölige Reactionsprodukt durch Erhitzen im Wasserbade im offnen Schälchen befreit. Die Analyse der so gereinigten Verbindung gab für die Formel des Pseudobutylendiphenylsulfons stimmende Zahlen.

	Berechnet für $C_4H_8(SO_2C_6H_5)_2$:	Gefunden:	
C	56,8	56,4	56,9 %
H	5,3	5,7	5,2 „ .

Das Sulfon stellte eine dickölige, gelbliche Masse dar, die sich in Wasser nicht löste, in Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss löslich war.

Die Ausbeute war eine geringe. Bei einem zweiten Versuche ergaben sich aus 30 Grm. Butylenbromid und 48 Grm. Sulfinat nur 6,5 Grm. des Sulfons.

Verhalten gegen Natronlauge.

6,16 Grm. β-Butylendiphenylsulfons wurden mit 38 Ccm. Normalnatronlauge (theoretische Menge 36,4[1])) im Wasserbade erwärmt. Nach dreitägiger Einwirkung ergab sich, dass die Lösung Sulfinsäuresalz enthielt, dass aber erst 12,2 Ccm. Lauge zur Bildung dieses Salzes verbraucht waren. Der in der Flüssigkeit nicht gelöste Antheil des Sulfons wurde deshalb nochmals mit 25 Ccm. Normallauge erhitzt. Nach längerer Zeit waren noch 6 Ccm. derselben in Anspruch genommen und damit die Abspaltung der einen Sulfongruppe aus dem gesammten Sulfon erreicht.

Diesem Versuche gegenüber gehört das Pseudobutylendiphenylsulfon zu den verseifbaren Sulfonen, es spaltet das eine seiner Sulfonradicale, wie alle diejenigen Disulfone, welche die Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, bei Einwirkung von wässriger Alkalilauge als Sulfinsäuresalz ab, wenn auch nicht so leicht wie die entsprechende Isobutylenverbindung.

Pseudobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid.

10,5 Grm. Natriumphenylmercaptid und 8,7 Grm. Pseudobutylenbromid wurden wie bei den entsprechenden Versuchen mit Isobutylenbromid in Alkohol zusammengebracht. Auch hier vollzog sich die Reaction unter Bildung von Phenyldisulfid (7,7 Grm.) und eines Gases, von dessen Isolirung füglich Abstand genommen wurde, da dasselbe nur aus Pseudobutylen, entstanden im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 . CHBr . CHBr . CH_3 + 2\,NaSC_6H_5 = (C_6H_5)_2S_2 + CH_3 . CH=CH . CH_3,$$

bestehen konnte. Die Gleichung erfordert 8,8 Grm. Disulfid aus den angewandten 10,5 Grm. des Mercaptides. (Gefunden 7,7 Grm.)

Pseudobutylenbromid und Bleiphenylmercaptid.

Der Versuch wurde mit 5 Grm. des Mercaptides unternommen. Statt der theoretisch erforderlichen Menge von Butylenbromid (2,54 Grm.) gelangten zur Anwendung 7,6 Grm., aus oben unter V entwickelten Gründen. Beim Erhitzen der Verbindungen im Oelbade bis auf ungefähr die Siedetemperatur

[1]) D. h. zur Abspaltung beider Sulfongruppen als Sulfinat erforderlich.

des Alkylenbromids (159°) fand Reaction unter Gasentwicklung statt, die wohl, da in dem Reactionsprodukte reichliche Mengen von Disulfid nachgewiesen werden konnten, auf daneben entstandenes Pseudobutylen zurückgeführt werden darf. Ob die Reaction sich noch in der anderen möglichen Richtung bewegt hatte, ähnlich wie bei Isobutylenbromid und Bleiphenylmercaptid (s. oben), wurde nicht festgestellt, wenigstens fehlen in den mir vorliegenden Aufzeichnungen von Schaffair die bezüglichen Angaben, und ich erinnere mich nicht mehr, ob bei den einschlägigen Versuchen auf die Erledigung dieser Frage überhaupt Rücksicht genommen wurde.

VII. Amylendiphenylsulfone.

Amylenbromid und benzolsulfinsaures Natrium.

Das von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene und von ihm fabricirte Amylenbromid, welches zu den folgenden Versuchen diente, enthält nach den mir gütigst von Hrn. Dr. A. Bannow gewordenen Mittheilungen gewöhnlich vorwiegend Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2 . CBr . CHBr . CH_3$, daneben in geringerer Menge das symmetrische Aethylmethyläthylenbromid, $C_2H_5 . CHBr . CHBr . CH_3$, und wahrscheinlich auch, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Wischnegradsky[1]), dessen Angaben Bannow bestätigen konnte, Isopropyläthylenbromid, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CHBr . CH_2Br$.

Das Mengenverhältniss der Isomeren wechselt bei den verschiedenen Darstellungen.

20 Grm. Amylenbromid wurden mit 30 Grm. Sulfinat (28,5 Grm. theoret.) in bekannter Weise behandelt.

Die Reaction vollzog sich äusserst langsam und unter fortwährender Abspaltung von Säure (Schwefelsäure und Sulfonsäure konnten jedoch nicht nachgewiesen werden). Nach achttägigem Erhitzen waren noch grosse Mengen Bromid und Sulfinsäuresalz unverändert vorhanden. Das durch Wasser aus

[1]) Ueber verschiedene Amylene und Amylalkohole. Ann. Chem. 190, 328—336.

der Flüssigkeit abgeschiedene und durch Erhitzen von den beigemengten Bromiden befreite Sulfon war ein gelbliches, dickliches Oel. Die Ausbeute betrug nur 6 Grm.

	Berechnet für $C_5H_{10}(SO_2C_6H_5)_2$:	Gefunden:	
C	57,95	58,2	58,3 %
H	5,68	5,9	5,9 „

Verhalten gegen Natronlauge.

5,85 Grm. des Amylensulfons wurden mit 35 Ccm. Normal-Natronlauge (zur Abspaltung der beiden Sulfongruppen als Sulfinat erforderlich 33,2 Ccm.) im Wasserbade erwärmt. Es bildete sich sulfinsaures Salz. Nach zweitägiger Einwirkung waren aber erst 6,8 Ccm. der Lauge verbraucht, gegenüber 16,6 Ccm., die zur Abspaltung einer Sulfongruppe nöthig waren. Es wurde das in der Lauge nicht gelöste Sulfon nochmals mit 20 Ccm. Normal-Natron erwärmt. Nach längerer Zeit zeigte sich, dass nur erst 0,6 Ccm. desselben gesättigt waren. Erst bei Anwendung alkoholischen Normal-Kalis fand Zersetzung des Sulfons unter vollständigem Austritt der einen Sulfongruppe statt.

Hieraus ergiebt sich Folgendes:

Ein Theil des Produktes, das nur ein Gemenge von drei isomeren Disulfonen, entsprechend den in dem als Ausgangsmaterial enthaltenen drei isomeren Amylenbromiden sein konnte, widersteht der Verseifung mittelst wässrigen Normal-Natrons bei Wasserbadwärme, wird erst durch alkoholisches Aetzkali unter Bildung von sulfinsaurem Salz zerlegt. Welches oder welche von den theoretisch möglichen Sulfonen hiernach leicht oder nicht leicht verseifbar erscheinen, darüber geben die erörterten Versuche natürlich keine Auskunft. Da aber alle hier in Betracht kommenden Sulfone solche Disulfone darstellen, die gleich dem Aethylendiphenylsulfon die beiden Sulfongruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, so lehrt uns der Versuch, dass diese Verbindungen, entgegen den oben unter III, bei dem Trimethylendiphenylsulfon dargelegten Ansichten von Baumann, in verschiedenem Grade der Verseifung zugänglich sind.

Amylenbromid und Natriumphenylmercaptid.

In mehrfach erörterter Weise wurden in Alkohol 8,8 Grm. Thiophenol zunächst durch 2,76 Grm. Natrium in Mercaptid verwandelt und dann mit 9,2 Grm. Amylenbromid versetzt. Die sich entwickelnden Dämpfe durchstrichen, zur Aufnahme etwa darin enthaltenen Thiophenols, zunächst eine auf etwa 50° erwärmte Flasche mit Sublimatlösung und gelangten dann in eine „Liebig'sche Ente", die in einer Kältemischung sich befand. In dieser verdichtete sich während des Processes eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die nach dem Entwässern mit Chlorcalcium zwischen 36° und 38° siedete, bei Lage der Sache nur aus dem Gemenge der hier wesentlich in Betracht kommenden beiden Amylene, dem Trimethyläthylen und dem symmetrischen Aethylenmethyläthylen, bestehen konnte, welches bei jener Temperatur sieden soll. Die Ausbeute betrug 2 Grm., statt 3 Grm. d. i. die theoretische, was unter Anrechnung der bei einer so niedrig siedender Flüssigkeit unvermeidlichen Verluste gewiss eine gute Ausbeute genannt werden darf. Die bei dem Versuche erhaltene weingeistige Flüssigkeit enthielt neben Bromnatrium nur noch Phenyldisulfid (Schmelzp. 60°).

Die Amylenbromide hatten sich hiernach mit dem Mercaptide gemäss der Gleichung:

$$C_5H_{10}Br_2 + 2NaSC_6H_5 = 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + C_5H_{10}$$

umgesetzt.

Amylenbromid und Bleithiophenol.

Beim Erhitzen von 5 Grm. des Mercaptides mit einem grossen Ueberschuss, 16 Grm., Amylenbromid schliesslich bis auf die Siedetemperatur desselben, etwa 180°, ergab sich neben Bromblei ein durch Aether ausziehbares, dickflüssiges Produkt (P), das nach Entfernung des beigemengten unveränderten Dibromides fast völlig krystallinisch erstarrte. Nach dem Liegen auf einer Gypsplatte gab dieses Produkt aus Alkohol Krystalle von Phenyldisulfid (Schmelzp. 60°).

Hiernach reagiren Amylenbromid und Bleithiophenol wesentlich unter Bildung von Amylen und Disulfid, also analog Amylenbromid und Natriummercaptid. Ob daneben auch die andere, normale Reaction zu einem kleinen Betrage sich vollzieht, sich

Thioäther bilden, kann nur durch mit mehr Material angestellte neue Versuche entschieden werden. Dem durch Aether ausgezogenen Produkte (P) war, nach der Beseitigung des Bromides, eine kleine Menge eines flüssigen Produktes beigemengt, welches durch die Gypsplatte beseitigt wurde und aus Thioäthern bestanden haben konnte.[1])

VIII. Versuche der Darstellung eines Hexylendisulfons.

Hexylenbromid[2]) und benzolsulfinsaures Natrium.

Die Versuche, nach der Otto'schen Methode aus Hexylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium ein Disulfon zu erhalten, haben keinen Erfolg gehabt.

---

[1]) Dieselben Wahrnehmungen in Bezug auf das Verhalten von höheren Halogenalkylenen gegenüber Mercaptiden und auch sulfinsauren Salzen wie die von mir entwickelten hat E. Stuffer gemacht. Ich habe mich, sagt dieser in seiner Abhandlung: „Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone" (Ber. 23, 1408) auch mit der Darstellung höherer Disulfone beschäftigt, wobei ich vom Isobutylenbromid und Amylenbromid ausging, bin aber bei diesen Versuchen zu demselben Resultate gelangt, welches Otto in seiner vorläufigen Mittheilung (Ber. 23, 1051) mittheilt, dass nämlich diese Körper bei der Einwirkung von Phenylmercaptanen in alkoholischer Lösung keine Substitution durch den Mercaptanrest bewirken lassen, sondern unter Bildung von Phenyldisulfid und Bromabspaltung Alkylene liefern. Auch bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf die Dibromide erhielt ich so gut wie gar keine Ausbeuten an dem entsprechenden Disulfone. Aehnlich äussert sich Stuffer in seiner Abhandlung: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen. Ber. 23, 3233 u. 3234.

[2]) Das zu den Versuchen benutzte Bromid wurde aus von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenem secundärem Hexyljodid,

$$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$$

(Siedep. 167°), auf folgende Weise dargestellt. Nach den Angaben von E. Erlenmeyer und J. A. Wanklyn in ihrer Abhandlung: „Ueber das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit, resp. Melampyrin (Dulcit) entstehende β-Hexyljodür und einige seiner Derivate" (Ann. Chem. 135, 130) wurde in absolutem Alkohol jenes Hexyljodid durch Aetzkali in Hexylen (Propylmethyläthylen) verwandelt, dieses mit dem Weingeist abdestillirt, durch Wasser gefällt und durch allmählichen Zusatz der erforderlichen Menge Brom in die Verbindung $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$ verwandelt. Diese destillirt man zu ihrer Reinigung zweckmässig mit Wasserdämpfen. Bei der Destillation für sich zersetzt sie sich in nam-

10 Grm. des Bromids wurden mit 15 Grm. des Sulfinsäuresalzes (theoretisch 13,4 Grm.) in Weingeist erwärmt und, da die Flüssigkeit stark saure Reaction annahm, von Zeit zu Zeit neutralisirt. Nach viertägiger Einwirkung konnten aus derselben etwa 7 Grm. unveränderten Bromides wieder gewonnen werden. Ausserdem enthielt die entstandene Flüssigkeit Benzoldisulfoxyd sowie Phenyldisulfid und sulfonsaures Salz, dagegen kein Produkt, das als das gesuchte Sulfon angesehen werden konnte.

Ebenso resultatlos verlief ein Versuch mit 5 Grm. Bromid und 7,5 Grm. Sulfinat im geschlossenen Rohre. Bei 105° war nach zweistündigem Erhitzen anscheinend noch gar keine Reaction eingetreten; erst nach dem Erhitzen auf 110° während zehn Stunden hatte der Rohrinhalt eine braune Farbe angenommen, enthielt aber noch viel unverändertes Bromid und als Zersetzungsprodukt u. A. reichlich Phenyldisulfid, jedoch kein Sulfon.

Hexylenbromid und Natriumthiophenol.

Auf 35 Grm. Hexylenbromid wurden in Alkohol 37,8 Grm. Natriumthiophenol einwirken gelassen. Schon bei gelindem Erwärmen erfolgte Reaction, wobei sich Bromnatrium und eine grosse Menge Phenyldisulfid abschieden. Nach Beendigung der Zersetzung wurde aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat liess auf Zusatz von Wasser bei 67° siedendes Hexylen in reichlicher Menge fallen. Der Destillationsrückstand enthielt ausser Bromnatrium nur noch Phenyldisulfid (Schmelzp. 60°).

Die in Rede stehenden Verbindungen wirkten also gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{12}Br_2 + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + C_6H_{12}$$

auf einander ein, nicht unter Entstehung eines Thioäthers.

Nach dieser Gleichung hätten bei dem beschriebenen Versuche 31 Grm. Disulfid sich bilden sollen — gefunden wurden 30 Grm. der Verbindung.

Hexylenbromid und Natriumthioparakresol.

Die Verbindungen verhielten sich gegen einander analog dem Bromid und Natriumthiophenol. Angewandt wurden

---

hafter Menge unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Siedep. 195°—197°. Gefunden in dem mit Wasserdampf destillirten Produkte 64,9 % Brom. Soll 65,5 % Brom enthalten.

10 Grm. Bromid und 11,9 Grm. Natriummercaptid. Die Reaction erfolgte auch hier sehr schnell. Das alkoholische Destillat gab auf Wasserzusatz bei 67° siedendes Hexylen, und der Destillationsrückstand enthielt ausser Bromnatrium nur noch Paratolyldisulfid (Schmelzp. 43°).

Hexylenbromid und Natriumäthylmercaptid.

Auch diese Verbindungen reagiren auf einander keineswegs unter Bildung eines Thioäthers, sondern von Hexylen und Alkyldisulfid, also wie Hexylenbromid und die aromatischen Mercaptide, und zwar wiederum ausnehmend leicht. Aus dem alkoholischen Destillate fällte Wasser ein flüssiges Produkt (P), das wesentlich aus Hexylen mit kleinen Mengen von Aethylmercaptan und Aethyldisulfid bestand. Aus dem zwischen 60° und 100° siedendem Antheile dieses Produktes, das vorzugsweise aus dem Hexylen bestehen musste, konnte nach der Behandlung mit Brom Hexylenbromid (Siedep. 192° bis 197°) gewonnen werden. Aus der dritten, zwischen 100° und 160° erhaltenen Fraction von P sowie aus der zwischen denselben Graden siedenden Fraction des flüssigen Produktes, das dem wässrigen Destillationsrückstande durch Aether entzogen wurde, konnte auf dem Wege der Destillation eine reichliche Menge einer zwischen 150° und 160° siedenden Flüssigkeit erhalten werden, die im Wesentlichen nur als Aethyldisulfid (Siedep. 151°) angesprochen werden darf. Dementsprechend gab sie mit Zink und Säure das charakteristische Mercaptan, mit einer alkoholischen Sublimatlösung den bekannten Niederschlag der Doppelverbindung, der übrigens auch in reichlicher Menge aus dem vor 150° übergegangenen Antheile des in Rede stehenden Produktes sich abscheiden liess.

Hexylenbromid und Bleiphenylmercaptid.

In Alkohol unter gewöhnlichem Drucke wirkten die Verbindungen beim Erwärmen nicht auf einander ein; dieses geschah erst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 140°—150°. Der so erhaltene weisse Rohrinhalt gab bei der Destillation eine alkoholische Lösung von Hexylen (nachgewiesen durch Ueberführung in Hexylenbromid; gefunden 64,6% Brom, berechnet 65,5%). Der Destillationsrückstand trat an

Aether Phenyldisulfid (Schmelzp. 60°) ab, daneben eine geringe Menge eines öligen Produktes, das nach der Entfernung des beigemengten Disulfids durch Ueberführung in Mercaptan mittelst Zinkstaub u. s. w. (siehe unter „Isobutylenbromid und Bleiphenylmercaptid") auf eine schwach schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung reducirend einwirkte, danach also wohl ein Thioäther sein konnte. Das Oxydationsprodukt (Sulfon?) war ebenfalls öliger Natur. Die geringe Menge desselben erlaubte seine genauere Untersuchung nicht. Bei dem Versuche wurden 5 Grm. Hexylenbromid und 11,5 Grm. des Bleimercaptides angewandt. Wesentlich reagiren hiernach jedenfalls die Verbindungen wie das Bromid und die Natriummercaptide.

Zu einem ganz gleichen Ergebniss führte ein weiterer Versuch, bei welchem die Verbindungen (angewandt wurden 7 Grm. Hexylenbromid und die äquivalente Menge des Bleimercaptides) im geschlossenen Rohre unter Zusatz von Benzol auf etwa 160° erhitzt wurden. Für sich unter gewöhnlichem Druck auf etwa 150° erhitzt, trat keine Reaction ein. Vorwiegend entstand unter den genannten Bedingungen nur Phenyldisulfid, daneben in sehr geringer Menge ein öliges, durch Kaliumpermanganat zu einer wiederum öligen Verbindung oxydirbares Produkt, vielleicht der dem Dibromide entsprechende Thioäther.

IX. Verhalten des Chloracetols gegen Mercaptide.

Chloracetol[1]) und Thiophenolnatrium.

In absolutem Alkohol bei Wasserbadwärme wirkten die Verbindungen wenig auf einander ein. Nach mehrtägigem Erwärmen war eine geringe Menge eines gelbbraunen, öligen Produktes gebildet, aus dem nach einiger Zeit eine sehr geringe Menge Phenyldisulfid krystallisirte, der grösste Theil des Chlorids und Mercaptides war unverändert geblieben.

Dasselbe Resultat ergab sich, als die Verbindungen in

---

[1]) Die Verbindung wurde nach dem Vorgange von C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber die Synthese eines Kohlenwasserstoffs und dessen Constitution, Ann. Chem. 142, 310, dargestellt. Schmelzp. 70°.

der alkoholischen Lösung 12 Stunden lang auf 140° im geschlossenen Rohre erhitzt wurden.

Zur Erzielung eines besseren Resultates wurde nun trocknes Mercaptid[1]) ohne Vehikel angewandt, sowie, um Durchtränkung des sehr volluminösen Mercaptides zu ermöglichen, ein Ueberschuss von Chloracetol. Bei Wasserbadwärme erfolgte keine nennenswerthe Umsetzung, diese trat erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre während mehrerer Stunden auf 120° ein. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Inhalt war frei von Mercaptid und enthielt als wesentliches Produkt ein schwefelhaltiges Oel, dem oben erwähnten gleichend, das wohl als der dem Chloracetol ($CH_3 . CH_2 . CH_3$) entsprechende Thioäther, $CH_3 . C(SC_6H_5)_2 CH_3$, angesehen werden darf. Dieses Produkt schied beim Stehen wieder kleine Mengen von Phenyldisulfid aus.

Die Bildung von Phenyldisulfid kann natürlich bei Lage der Verhältnisse nur unter gleichzeitiger Abspaltung eines Alkylens sich vollziehen, muthmasslich $CH_2=CH . CH_3$, dem Produkte einer Atomumlagerung des primär entstehenden

$$CH_3 . \underset{|}{\overset{|}{C}} . CH_3.$$

Da nun aber, wie gesagt, die Röhre beim Oeffnen keinen Druck zeigte, so ist die Bildung eines solchen Alkylens nicht gerade wahrscheinlich und vielleicht anzunehmen, dass die kleine Menge des Disulfides in dem zu dem Versuche angewandten Thiophenol präexistirte. Weitere exacte Versuche können die beregte Frage erst endgültig lösen.

Chloracetol und Bleiphenylmercaptid.

Erst im geschlossenen Rohre bei 120° wirkten die Verbindungen auf einander ein. Nach sechsstündigem Erhitzen war der Inhalt der Röhre weiss. Beim Oeffnen derselben zeigte sich kein Druck. Als einziges Reactionsprodukt ergab

[1]) Zur Darstellung desselben wurde die berechnete Menge Natrium in dünnsten Scheibchen in die Lösung des Mercaptans in wasserfreiem Aether eingetragen; nach dem Verschwinden des Metalls wurde die in dem Aether suspendirte Natriumverbindung in einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen an der Luft schliesslich im Luftbade bei 100° vollends getrocknet.

sich neben Bleichlorid das mehrfach erwähnte chlorfreie und schwefelhaltige Oel, welches bei Lage der Sache nur den gesuchten Thioäther darstellen konnte.[1]) Phenyldisulfid schied sich aus dem Produkte nicht aus. Hier war die Reaction demnach bestimmt nur in einer Richtung verlaufen.

X. Verhalten des Propylidenchlorids gegen Mercaptide.

Propylidenchlorid[2]) und Thiophenolnatrium.

Trocknes Mercaptid wurde im geschlossenen Rohre mit einem Ueberschuss von Propylidenchlorid, $CH_3.CH_2.CHCl_2$, 6 Stunden lang auf 120° erhitzt, wonach völlige Zersetzung eingetreten war. Beim Oeffnen der Röhre kein Druck. Das Reactionsprodukt bestand aus einem gelben, aromatisch riechenden Oele, das frei von Chlor war, sich als schwefelhaltig erwies und bei Lage der Sache den Thioäther, $CH_3.CH_2.CH(SC_6H_5)_2$, darstellen musste.[3]) Die Reaction hatte sich also nur in einer, der normalen Richtung bewegt.

Eine zum Ueberfluss mit dem Chlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und Bleiphenylmercaptid angestellter Versuch zeigte, dass diese Verbindungen sich analog wie das Chlorid und Natriummercaptid gegen einander verhalten.

XI. Verhalten des Methylenchlorids gegen Natriumphenylmercaptid.

Nach E. Fromm[4]) entsteht durch Kochen alkoholischer Lösungen von Methylenchlorid und Natriumphenylmercaptid das Dithiophenylmethan, das Phenylmercaptal des Formaldehyds, $H_2C(SC_6H_5)_2$. Dieses wird als ein braungelbes Oel beschrieben, das in Wasser untersinkt und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist.

---

[1]) Durch Oxydation müsste dieser Thioäther Dimethyldiphenylsulfonmethan, $CH_3.C(SO_2C_6H_5)_2.CH_3$, liefern.

[2]) Aus Propylaldehyd, $CH_3.CH_2COH$, und PCl_5 dargestellt. Reboul, Ann. chim. [5] **14**, 458.

[3]) Bei der Oxydation müsste dieser Aethyldiphenylsulfonmethan, $CH_3.CH_2.CH(SO_2C_6H_5)_2$, geben.

[4]) Ueber Disulfone und Trisulfone, Ann. Chem. **253**, 135.

Bei Wiederholung des Versuches, wobei namentlich darauf geachtet wurde, ob dabei nicht auch ein Alkylen und Disulfid sich ergab, was aber nicht der Fall war, zeigte sich, dass jener Thioäther aus Weingeist in kleinen, leicht löslichen und bei 40° schmelzenden Krystallen anschiesst.[1]) Dass diese wirklich das Fromm'sche Mercaptal des Formaldehyds darstellen, liess sich dadurch darthun, dass sie durch Oxydation mit einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung unter jeweiligem Zufügen von etwas Schwefelsäure und unter Zusatz von Benzol in bei 118°—119° schmelzendes Diphenylsulfonmethan, $H_2C(SO_2C_6H_5)_2$, verwandelt werden konnten, wie das Fromm'sche Präparat, und dass dieses Disulfon beim Kochen mit Jodmethyl und Kalilauge bei 182° schmelzendes Diphenylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C.(SO_2C_6H_5)_2$, gab.

Ebenso wurde bei dieser Gelegenheit nachgewiesen, dass, übereinstimmend mit der Angabe von E. Ewerlöf[2]), Thiophenolnatrium und Aethylenbromid in Alkohol nur unter Bildung eines Thioäthers mit einander in Reaction treten. Dieser lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig bei 179° bis 180° schmelzendes Aethylendiphenylsulfon, $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$, identisch mit dem aus Aethylenbromid und sulfinsaurem Salz entstehenden Disulfone.[3])

XII. Verhalten des Chloroforms gegen Natriumphenylmercaptid.

Auch diese Verbindungen wirken, nach den von mir veranlassten Beobachtungen, wie mir noch anhangsweise zu bemerken gestattet sein möge, nicht unter Bildung von CH≡CH auf einander ein; übereinstimmend mit den Angaben, die von mehreren Chemikern bereits über den Process gemacht wurden, z. B. von S. Gabriel[4]) und E. Laves[5]), bildet sich dabei im Wesentlichen Trithioameisensäurephenyläther, $CH(SC_6H_5)_3$. Die auf meine Veranlassung dargestellte Verbindung bildete,

[1]) Gefunden S = 27,6 %, berechnet S = 27,7 %.
[2]) Ueber einige Schwefeläther des Aethylens, Ber. 4, 716.
[3]) Dies. Journ. [2] 30, 171.
[4]) Ueber Orthothioameisensäureäther. Ber. 10, 185.
[5]) Ueber die Oxydation der Trithioameisensäureester. Ber. 23, 1414.

übereinstimmend mit den Angaben der genannten Autoren, aus Alkohol, unter Zusatz von wenig Benzol abgeschieden, kurze, dicke, bei 39°—40° schmelzende Prismen, die bei ihrer Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, entsprechend den Angaben von Laves und entgegen denen von Gabriel, Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid, $CH(SO_2C_6H_5)_2SC_6H_5$, nicht Phenyldisulfid gaben.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,32	56,4 %
H	4,04	4,3 „.

E. Baumann[1]) hat dargethan, dass das Produkt der Einwirkung von Chloroform auf Natriumäthylmercaptid auch Aethyldisulfid enthält, neben Methylendiäthylsulfid, $CH_2(SC_6H_5)_2$. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, dass die Bildung jenes Disulfids auf eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$2CHCl_3 + 6NaSC_2H_5 = 6NaCl + 3(C_2H_5)_2S_2 + CH \equiv CH$$

hinweise. Dieser Annahme steht aber die gleichzeitige Bildung von jenem Methylenthioäther entgegen, welche in Folge der Bildung von Methylenchlorid gemäss der Gleichung:

$$CHCl_3 + 2C_2H_5NaS + H_2O = CH_2Cl_2 + NaCl + NaOH + (C_2H_5)_2S_2,$$

stattfindet, die auch gleichzeitig die Entstehung des Disulfides erklärt.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass auch das Chloräthylenchlorid, $CHCl_2.CH_2Cl$, mit Natriumphenylmercaptid nur nach einer Richtung, unter Bildung eines Thioäthers, reagirt.[2])

---

[1]) Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen. Ber. 19, 2811.

[2]) R. Otto, Zur Kenntniss der Bildungsweise und des chemischen Verhaltens des Vinyltriphenylsulfons; Ber. 27, 3056. In dem Titel dieser Abhandlung ist in Folge eines Druckfehlers das Sulfon auch als Triphenylsulfonmethan bezeichnet worden. Es muss natürlich Triphenylsulfonäthan heissen.

Ueber das Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers im Cassiaöl;

von

J. Bertram und R. Kürsten.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co. in Leipzig.)

Das Vorkommen eines krystallinischen Körpers im Cassiaöl (Cinnamomum Cassia) wurde zuerst von Rochleder beobachtet, welcher im Jahre 1850 eine wissenschaftliche Untersuchung des sog. „Cassiastearoptens" veröffentlichte.[1]) Eine zweite Abhandlung von Rochleder und Schwarz[2]) über die Einwirkung zweifach schwefligsaurer Alkalien auf das Cassiastearopten erschien im Jahre 1854. Seit jener Zeit ist dieses Cassiastearopten, soweit uns bekannt, nicht wieder beobachtet worden, wenigstens finden sich in der Litteratur keine Angaben darüber.

Nach Rochleder krystallisirt das Stearopten in grossen, spröden, farblosen oder gelblichen, geruchlosen Blättern, es schmilzt bei niederer Temperatur und destillirt bei starkem Erhitzen, das Destillat erstarrt zu einer gelblichen blättrigen Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{30}O_5$. Rochleder nennt den Körper Benzhydrol und betrachtet ihn als das Hydrat einer Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, welche sich vom Benzaldehyd durch den Mehrgehalt von 2 H unterscheidet.

Im Laufe der letzten Jahre sind im Laboratorium von Schimmel u. Co. zahlreiche Untersuchungen von Cassiaölen verschiedener Herkunft und verschiedener Jahrgänge ausgeführt worden.[3]) Es handelte sich dabei in erster Linie um den Nachweis von Verfälschungen und um die Auffindung einer brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung des wichtigsten Bestandtheils, des Zimmtaldehyds.

Bei diesen Arbeiten wurde u. A. die Anwesenheit des Essigsäure-Zimmtesters im Cassiaöl festgestellt, krystallinische Bestandtheile wurden aber bis vor Kurzem, ausser Zimmtsäure,

[1]) Wien. Acad. 1850. [2]) Das. 12, 192.

[3]) Berichte von Schimmel u. Co. October 1889, April 1890, October 1890.

welche namentlich in alten Oelen häufig vorkommt, nicht aufgefunden.

Vor einiger Zeit zeigten sich jedoch gelegentlich der Rectification eines grossen Quantums Cassiaöl krystallinische Ausscheidungen im Nachlaufe des Oels.

Wir hielten dieselben anfangs für Zimmtsäure, überzeugten uns aber bald, dass ein Körper vorlag, welcher wahrscheinlich mit Rochleder's Cassiastearopten identisch ist.

Die Krystalle wurden durch Absaugen vor der Luftpumpe vom anhaftenden Oele möglichst befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus $^1/_2$ Theil Alkohol gereinigt. Die Substanz scheidet sich dabei in sehr gut ausgebildeten sechseckigen Platten mit abgeschrägten Seitenflächen aus. Die Krystalle erreichten zuweilen einen Durchmesser von 6 Cm. und darüber, in dünnen Schichten sind sie farblos, in dickeren zeigen sie eine deutliche gelbe Färbung, welche bei längerer Aufbewahrung zunimmt, wahrscheinlich in Folge einer geringen Zersetzung. Auch durch sehr häufiges Umkrystallisiren der im Vacuum destillirten Substanz konnte dieselbe nicht vollkommen farblos erhalten werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 45°—46°. In Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Aether ist der Körper sehr leicht löslich, schwerer in Petroläther, aus welchem er sich in kleinen farblosen Prismen ausscheidet, sehr schwer löslich in Wasser.

Die Lösungen sind optisch inaktiv, sie färben die menschliche Haut intensiv und anhaltend gelb. Die Substanz hat einen schwachen, aber sehr anhaftenden, nicht angenehmen Geruch. Sie ist leicht zersetzlich, schon bei Abschluss von Licht und Luft färben sich die Krystalle, namentlich an den Kanten, gelb. Bei Zutritt von Licht und Luft tritt unter Braunfärbung und Entwicklung eines stechenden, chinonähnlichen Geruchs Zersetzung ein.

Der Siedepunkt liegt bei Atmosphärendruck gegen 295°, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung eintritt. Im luftverdünnten Raume, bei 12 Mm., geht die Substanz bei 160°—161° über. Die Verbindung hat die Eigenschaften eines Aldehyds. In Aether gelöst, giebt sie beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche

Doppelverbindung, aus welcher durch Säuren oder Alkalien die ursprüngliche Substanz wieder abgeschieden wird.

Mit Phenylhydrazin erhält man ein krystallinisches Hydrazon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Es stellt schön hellgelbe Krystalle dar, welche sich am Tageslicht intensiv roth färben. Schmelzp. 116°—117°.

Hydroxylamin wirkt unter Bildung eines Oxims ein. Die alkoholische Lösung des Aldehyds wird mit Hydroxylaminchlorhydrat und mit Sodalösung versetzt, nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird zur Entfernung geringer Mengen harzartiger Substanzen mit kaltem Benzol gewaschen, und dann aus Benzol umkrystallisirt. Das Oxim krystallisirt in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 125°—126°.

Nach diesen Reactionen liegt also ein Aldehyd (oder ein Keton) vor. Zur Analyse wurde die Substanz sofort nach dem Auskrystallisiren bei Lichtabschluss im Vacuum getrocknet.

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,5932 Grm. CO_2 u. 0,1226 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	74,074	73,933 %
H	6,173	6,225 „ .

Da sich bei der qualitativen Untersuchung die Anwesenheit von Methoxyl herausgestellt hatte, so wurde auch dieses nach Zeisel's Verfahren bestimmt.

Bei dieser Bestimmung stiessen wir anfangs auf Schwierigkeiten. Die Substanz wird nämlich durch das freiwerdende Jod sehr schnell verharzt, es entstehen feste Klumpen, auf welche die Jodwasserstoffsäure nicht mehr einwirken kann. Zwischen den einzelnen Bestimmungen kamen Differenzen bis zu 7 % Methoxyl vor. Durch Zusatz von etwas amorphem Phosphor kann man dem Uebelstande abhelfen und erhält dann übereinstimmende Resultate.

1. 0,3134 Grm. Substanz gaben 0,4377 Grm. AgJ; entsprechend 18,442 % OCH_3.

2. 0,2933 Grm. Substanz gaben 0,4070 Grm. AgJ; entsprechend 18,326 % OCH_3.

Berechnet für $C_9H_7O(OCH_3)$: 19,136 % OCH_3.

Die Constitution der Verbindung wurde durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen klargestellt.

1. Einwirkung schmelzender Alkalien.

Bildung von Salicylsäure, $C_6H_4\begin{matrix}OH & (2)\\ COOH & (1)\end{matrix}$.

Zur vorläufigen Orientirung wurde der fein zerriebene Aldehyd in schmelzendes Kali eingetragen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine krystallinische Säure zurück, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 155°—156° schmolz. Die wässrige Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

Der Methylester besass den charakteristischen Geruch des Wintergreenöls. Bei der Einwirkung von Brom in Eisessiglösung entstand Dibromsalicylsäure. Schmelzp. 223°.

Es war also zweifellos Salicylsäure entstanden. Die Ausbeute war ziemlich gut.

2. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Bildung von Methylsalicylsäure, $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3 & (2)\\ COOH & (1)\end{matrix}$.

Der Aldehyd wurde zerrieben, in Wasser suspendirt und mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (1:50) bei Zimmertemperatur oxydirt. Die angesäuerte Reactionsflüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Sodalösung behandelt, die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich grosse Mengen einer prächtig krystallisirenden, farblosen Säure ab. Aus 30procent. Alkohol mehrfach umkrystallisirt, schmolz dieselbe bei 99°.

Durch Kochen mit wässriger Jodwasserstoffsäure wurde die Säure glatt in Salicylsäure (Schmelzp. 155°—156°) übergeführt.

Durch die Analyse des Silbersalzes, aus dem Ammoniumsalze durch Fällen mit Silbernitrat und Umkrystallisiren aus

heissem Wasser dargestellt, und durch die Methoxylbestimmung wurde festgestellt, dass Methylsalicylsäure, $C_6H_4{}^{OCH_3\ (2)}_{COOH\ (1)}$ vorlag. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,2535 Grm. Silbersalz gaben 0,1052 Grm. Ag = 41,499 %, berechnet 41,698 % Ag.

0,3322 Grm. Säure gaben 0,4938 Grm. AgJ; entsprechend 19,63 % OCH_3, berechnet 20,39 % OCH_3.

3. Oxydation mit Silberoxyd. Bildung von β-Methylcumarsäure, $C_6H_4{}^{OCH_3\ (2)}_{CH:CHCOOH\ (1)}$.

Der Aldehyd wurde in Wasser suspendirt, mit einem grossen Ueberschuss von frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden hindurch unter häufigem Umschütteln auf ca. 75° erwärmt. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit mit Sodalösung behandelt, welche die gebildete Säure aufnimmt, während der unverändert gebliebene Aldehyd im Aether zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure die entstandene organische Säure als weisse, voluminöse Masse aus. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 176°, stieg aber nach vielfachem Umkrystallisiren aus schwach alkoholhaltigem Benzol auf 182°—183°. Die Säure hatte die Eigenschaften der von Perkin[1]) zuerst dargestellten β-Methylcumarsäure der Formel $C_6H_4{}^{OCH_3\ (2)}_{CH:CH.COOH\ (1)}$.

0,2823 Grm. Säure gaben 0,6953 Grm. CO_2 u. 0,1450 Grm. H_2O.
0,3386 Grm. Säure gaben 0,8371 Grm. CO_2 u. 0,1679 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH:CH.COOH}$:		Gefunden:	
C	67,415	67,165	67,417 %
H	5,618	5,706	5,509 „ .

0,3672 Grm. Säure gaben 0,4744 Grm. AgJ; entspr. 17,062 % OCH_3.

Berechnet für $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH:CH.COOH}$: 17,415 % OCH_3.

[1]) JB. 1877, 793.

Zur weiteren Identificirung der Säure wurde sie in wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt. Die entstandene Methylmelilotsäure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Petroläther bei 85°—86°.[1])

Methoxylbestimmung.

0,3411 Grm. Substanz gaben 0,4239 Grm. AgJ; entspr. 16,412 % OCH_3.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CH_2 . CH_2COOH\end{matrix}$: 17,222 % OCH_3.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoff wird diese Säure in das ähnlich wie Cumarin riechende Melilotsäureanhydrid verwandelt, aus welchem beim Kochen mit Natriumalkoholat die bei 83° schmelzende Melilotsäure erhalten wurde.

Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen unserer Untersuchung muss geschlossen werden, dass der krystallinische Bestandtheil des Cassiaöls Methylorthocumaraldehyd, $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3 & (2)\\CH:CH.COH & (1)\end{matrix}$, sei.

Um eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit dieser Annahme herbeizuführen, schritten wir zur synthetischen Darstellung dieses Aldehyds.

---

[1]) Perkin (Chem. Soc. 39, 415), welcher diese Säure zuerst darstellte, giebt an, dass sie bei 92° schmilzt, aber nur dann, wenn sie mit Hülfe des Baryumsalzes gereinigt wird, sonst liegt der Schmelzpunkt bei 87°. Trotz vielfachen Umkrystallisirens aus verschiedenen Lösungsmitteln, Petroläther, Wasser, Alkohol haben wir immer nur den Schmelzp. 85°—86° beobachtet. Auch die aus dem mehrmals umkrystallisirten Barytsalz wieder gewonnene Säure zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Zum Vergleiche stellten wir auf synthetischem Wege Methylmelilotsäure dar. Als Ausgangsmaterial diente die Methylcumarsäure, welche wir auf zwei verschiedenen Wegen bereiteteten: 1. Durch Kochen von Methylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und 2. durch Methylirung von Orthocumarsäure (aus Cumarin).

Die erhaltene β-Methylcumarsäure schmolz in beiden Fällen bei 182°—183° und verhielt sich genau, wie die durch Oxydation des Aldehyds gewonnene Säure. Die durch Behandlung mit Natriumamalgam entstandene Methylmelilotsäure hatte nach vielfachem Umkrystallisiren aus Petroläther, Wasser oder Alkohol den Schmelzp. 85°—86°. Auch durch Reinigung der Säure mit Hülfe des Baryumsalzes änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Synthese des Methylorthocumaraldehyds.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir den Methylsalicylaldehyd, $C_6H_4{}^{OCH_3\ (2)}_{COH\ (1)}$, welcher mit Acetaldehyd condensirt wurde. Die angestellten Versuche ergaben, dass die meisten gebräuchlichen Condensationsmittel zum Ziele führen, die günstigsten Ausbeuten, ca. 20%, wurden mit sehr verdünnter Natronlauge erhalten. Wir verfuhren folgendermassen: 10 Thle. Methylsalicylaldehyd wurden mit 15 Thln. Acetaldehyd (unmittelbar vor der Anwendung aus Paraldehyd dargestellt) gemischt und dann 900 Thle. Wasser und 10 Thle. 10procent. Natronlauge hinzugefügt, das Gemisch bei einer Temperatur von 30°—35° etwa 14 Tage bei Seite gestellt und häufig durchgeschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die ölige Schicht von der wässrigen getrennt und nach dem Trocknen der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die bei einem Druck von 12—15 Mm. bei 150°—180° übergehenden Antheile wurden in Kältemischung zum Erstarren gebracht, auf Thontellern rasch abgesaugt und die verbleibende feste Masse durch mehrfaches Umkrystallisiren aus $^1/_2$ Thl. 95procent. Alkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug ca. 20% des angewandten Methylsalicylaldehyds. Das so gewonnene Condensationsprodukt schmolz bei 45°—46° und stimmte in Krystallform und in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem krystallinischen Aldehyd des Cassiaöls überein, welcher letztere damit endgültig als Methylorthocumaraldehyd erkannt wurde.

Anhang.

Einwirkung des Lichts auf die β-Methylcumarsäure.

Bei der Darstellung und Reinigung der β-Methylcumarsäure beobachteten wir ein eigenthümliches Verhalten derselben gegen das zerstreute Tageslicht, über welches wir an dieser Stelle berichten wollen, da sich in der Literatur keine Angaben darüber finden.

Wird die reine, in prächtigen, glänzenden Nadeln krystallisirende Säure vom Schmelzp. 182°—183° einige Zeit, etwa

14 Tage, in dünner Schicht dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so tritt eine auffallende Veränderung ein. Die Krystalle verlieren ihren Glanz und zerfallen nach und nach zu einem weissen Pulver, dessen Schmelzp. bei 250° liegt. Durch Krystallisation aus Eisessig, worin die neue Substanz schwerer löslich ist als die β-Methylcumarsäure, wurde schliesslich eine Säure vom Schmelzp. 260°—262° gewonnen.

0,2277 Grm. Substanz gaben 0,5614 Grm. CO_2 u. 0,1196 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH:CH.COOH}$:	Gefunden:
C	67,415	67,23 %
H	5,618	5,83 „ .

Daraus geht hervor, dass die neue Säure die gleiche procentische Zusammensetzung hat, wie die β-Methylcumarsäure, es hatte also weder eine Oxydation, noch eine Wasserabspaltung stattgefunden, man musste vielmehr annehmen, dass eine innere Umlagerung vor sich gegangen war, wobei mit Rücksicht auf die ausserordentliche Erhöhung des Schmelzpunktes in erster Linie an eine Polymerisation zu denken war.

Um über diese Frage Aufschluss zu erhalten, wurde die Bestimmung des Molekulargewichts vorgenommen, wobei wir uns mit bestem Erfolge der trefflichen Beckmann'schen Siedemethode[1]) bedienten.

Die Bestimmung wurde in Eisessiglösung vorgenommen. Die molekulare Erhöhung beträgt für Eisessig 25,3°.

1. Molekulargewichtsbestimmung der β-Methylcumarsäure (aus Aldehyd) Schmelzp. 182°—183°.

Proc.-Gehalt der Lösung	Beobachtete Erhöhung	Mol.-Gew. Gefunden	Mol.-Gew. Berechnet
1,193	0,19°	159	
2,535	0,42°	153	
3,967	0,64°	157	178
4,883	0,79°	157	
5,761	0,92°	159	

2. Molekulargewichtsbestimmung der belichteten, aus Eisessig umkrystallisirten Säure. Schmelzp. 260°—262°.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, [2] 223.

Proc.-Gehalt der Lösung	Beobachtete Erhöhung	Mol.-Gew. Gefunden	Berechnet
1,137	0,09°	320	356
2,009	0,16°	318	
2,8135	0,22°	324	
3,5500	0,28°	321	

Unter dem Einfluss des Lichts haben sich also zwei Moleküle der β-Methylcumarsäure zu einem Molekül der neuen Säure zusammengelagert.

Diese Vereinigung wird wahrscheinlich unter Aufhebung der Doppelbindungen durch gegenseitige Sättigung stattgefunden haben, denn die polymere Säure wird nach dem Behandeln mit Brom, oder nach Einwirkung von Natriumamalgam zum grössten Theile unverändert wieder gewonnen.

Der Vorgang ist also folgendermaassen zu formuliren:

$$2\,C_6H_4(OCH_3)CH:CH.COOH = C_6H_4(OCH_3)CH.CH.COOH \,|\, CH.CH.COOH\,C_6H_4(OCH_3)$$

Ein ähnliches Verhalten ist schon früher von Fittig und Wurster[1]) bei der Atropasäure beobachtet worden, welche bei längerem Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser, in geringem Grade schon beim Umkrystallisiren, in 2 polymere Isatropasäuren übergeht.

Wie aus der vorstehenden Untersuchung hervorgeht, kann also eine solche Polymerisirung auch bei einem festen Körper im trocknen Zustande lediglich durch den Einfluss des Tageslichtes bewirkt werden.

Dass die Umlagerung in diesem Falle nur durch das Licht und zwar durch die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen bewirkt wird, geht daraus hervor, dass eine Probe β-Methylcumarsäure, am Tageslicht in einem braungelben Glase aufbewahrt, nach vier Monaten unverändert geblieben war und nach wie vor bei 182°—183° schmolz, während eine andere Probe in einem weissen Glase unter fast gleichen Verhältnissen bereits nach 14 Tagen fast vollständig polymerisirt war.

Um zu ermitteln, ob auch andere ungesättigte Säuren sich

[1]) Ann. Chem. **195**, 148 u. **206**, 34.

unter dem Einfluss des Lichts polymerisiren, haben wir einen Belichtungsversuch mit Zimmtsäure angestellt.

Die Säure war aus Storax mit Hülfe des Kalksalzes dargestellt worden und schmolz bei 133°. Nach sechswöchentlichem Stehen am Lichte war der Schmelzpunkt wesentlich gestiegen, die Säure begann zwar bei 133° zusammenzusintern, war aber bei 265° noch nicht völlig geschmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig konnte daraus eine Verbindung vom Schmelzp. 274° isolirt werden, welche den Charakter einer Säure hatte und wahrscheinlich identisch ist mit Liebermann's γ-Isatropasäure oder α-Truxillsäure.[1])

Dieses einfache und bequeme Verfahren der Polymerisirung ungesättigter Säuren wird wahrscheinlich auch in anderen, ähnlichen Fällen mit Erfolg angewandt werden können.

Leipzig, im Januar 1895.

Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine;

von

O. Kym.

V. Merz und S. Paschkowezky[2]) theilten unter dem obigen Titel vor einiger Zeit mit, dass die einfach halogenirten aromatischen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe auf primäre aromatische Amine, bei anwesendem Natronkalk, unter Bildung secundärer Basen einzuwirken vermögen. Derart sind, und zwar das Phenyl-p-tolylamin in verschiedener Weise, das Phenyl-o-tolylamin, Diphenylamin und Di-p-tolylamin dargestellt worden.

Ich habe eine weitere Bearbeitung des betreffenden Gebietes übernommen und hierbei zunächst das α-Bromnaphtalin auf sein Verhalten zu Anilin und p-Toluidin untersucht. Diese

[1]) Ber. 21, 2346 u. 22, 788.

[2]) Dies. Journ. [2] 48, 454.

Stoffe sammt Natronkalk kamen behufs des Erhitzens in den schon a. a. O. beschriebenen Zweiröhrenbehälter aus einer dünnwandigen, einseitig geschlossenen Glasröhre (Ingredienzienröhre) und dem Mantelrohr oder eigentlichen Einschmelzrohr.

α-Bromnaphtalin und Anilin.

16 Grm. Bromnaphtalin, 32 Grm. Anilin (ca. die fünffach molekulare Menge) und 80 Grm. (19 procent.) Natronkalk wurden in 2 Doppelröhren, gut vermischt, 9 Stunden lang auf 350°—360° erhitzt.

Die inneren Röhren enthielten, ausser gelblichem Natronkalk, in den höheren Theilen eine der Hauptmenge nach anscheinend krystallinische, dunkelgefärbte und mit dunklem Oel vermischte Substanz; eben solches Oel fand sich in den Mantelröhren. Druck nicht vorhanden. Doch machte sich beim Zerschneiden der Mantelröhren starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Der zerriebene, breiige Röhreninhalt ist mit Aether wiederholt ausgekocht, letzterer vom überschüssigen Anilin durch verdünnte Salzsäure befreit, dann gesondert und abdestillirt worden. Rückstand eine zähflüssige, braungelbe Masse. Dieselbe wog, sehr gut getrocknet, 13,5 Grm. Beim Kochen mit Wasser destillirte relativ reichlich und rasch eine alsbald blätterig krystallinisch erstarrende Substanz, später folgten in ganz geringer Menge gelbliche, bromnaphtalinartig riechende Oeltröpfchen. Gewichtsmenge des krystallinischen Körpers 1,3 Grm. Er war offenbar Naphtalin, so siedete er gleich diesem bei 211°—212° (uncorr.) und zeigte, destillirt, auch dessen Schmelzpunkt, 79°—80°.

Bei der Destillation mit Wasser blieb eine braungelbe, dicke, zähflüssige Masse zurück. Ihr Gewicht 11,5 Grm. Sie destillirte im luftverdünnten Raum (mässige Verdünnung; keine Barometervorrichtung) innerhalb 50°, für die grosse Hauptmenge zwischen 10°, als ein dunkelgelbes, dickes Oel von grünlicher Fluorescenz, welches in einer Kältemischung zu einer hellgelben, wachsartigen, übrigens mit fein vertheilten Kryställchen untermischten Masse erstarrte. Die dunkelgelbe Lösung dieser in warmem Alkohol setzte beim Erkalten und längeren Verweilen in einer Kältemischung nicht gerade sehr

reichlich braungelbe, krystallinische Krusten ab, welche durch wiederholtes Umlösen aus Weingeist in kleinen, noch hellgelblichgrünlich gefärbten, aber constant bei 107°—108° schmelzenden Nadeln erhalten wurden.

Stark eingeengt und dann wieder auf den Zusatz von Wasser schied die Mutterlauge der braungelben Krusten reichlich ein ebenso gefärbtes Oel aus. Das durch Destillation im luftverdünnten Raum viel heller erhaltene Oel erstarrte nach mehrtägigem Stehen in der Kälte grösstentheils zu einer krystallinischen Masse, welche sich von noch anhaftender öliger Substanz auf einer Thonplatte schliesslich ausreichend befreien liess. Die nun gelblichweisse Masse krystallisirte aus verdünntem Alkohol in völlig weissen, büschlig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt (108°) der oben erwähnten hellgelblichgrünen Krystallnadeln. Beide Präparate sind zweifellos ein und derselbe Körper.

Von vornherein wäre natürlich das Phenyl-α-naphtylamin zu erwarten gewesen. Dieses aber krystallisirt in Blättchen und schmilzt viel niedriger, resp. schon bei 60°. Dagegen stimmten die Eigenschaften des hier besprochenen Körpers völlig auf das weisse Nadeln bildende und bei 108° schmelzende Phenyl-β-naphtylamin. Mit etwas Salpetersäure färbte sich der in concentrirter Schwefelsäure gelöste Körper identisch gleich wie die zweifellose Phenyl-β-naphtylbase (bereitet aus Anilin und β-Naphtol), so dass an der Identität mit ihr kein Zweifel sein kann.

Stickstoffgehalt des Präparates: Gefunden 6,45 %, berechnet für $(C_{10}H_7 . C_6H_5)NH$ 6,39 %.

Bei der α-Bromnaphtalin-Anilinreaction lagert sich also das α-Naphtyl in β-Naphtyl um, und wird Phenyl-β-naphtylamin erhalten.

Dieses Hauptergebniss bestätigte ein mit Anilin und α-Bromnaphtalin nahezu gleich ausgeführter zweiter Versuch. Doch lieferte er erheblich weniger Naphtalin. Und das secundäre Amin war von vornherein reiner. Nach der Verjagung des Naphtalins und der Destillation im luftverdünnten Raum erstarrte das sonst noch rohe Präparat alsbald scheinbar einheitlich krystallinisch und liess sich dann durch wiederholtes

Umlösen aus warmem Weingeist leicht in weissen, bei 108° schmelzenden Nadeln erhalten. Die stark eingeengte Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte eine neue beträchtliche Menge eben derselben Verbindung.

α-Bromnaphtalin und p-Toluidin.

Angewandt 6 Grm. des ersten, 13,5 Grm. des zweiten Körpers und 40 Grm. Natronkalk. Zeitdauer des Erhitzens sowie Temperatur 9 Stunden und 350°—360°. Im Versuchsrohr fand sich kein Druck, doch sehr deutlicher Ammoniakgeruch. Die Reactionsmasse, welche ausser noch nahezu weissem Natronkalk einige ölige Theile und sehr viel blätterig-krystallinische Substanz (unverändertes p-Toluidin) aufwies, wurde verarbeitet, wie beim Anilin-Bromnaphtalinversuch. Der ätherische, vom überschüssigen Toluidin durch verdünnte Salzsäure befreite Auszug derselben hinterliess einen rothbraunen, zähflüssigen, später grössentheils krystallinisch erstarrenden Körper. Sein Gewicht 5 Grm. Beim Kochen mit Wasser destillirten auch hier eine blätterig-krystallinisch erstarrende Substanz, dann einige wenige, nach Bromnaphtalin riechende ölige Theilchen. Gewicht jener 0,2 Grm. Sie war offenbar Naphtalin. Schmelzpunkt 79°—80°.

Der Destillationsrückstand siedete im luftverdünnten Raum innerhalb 40°, für die ganz überwiegende Menge innerhalb 10°. Neuer Rückstand unbedeutend. Das gelbe, zunächst ölige, bald einheitlich krystallinisch erstarrte Destillat schoss aus wenig warmem Alkohol sehr reichlich an in kleinen, weissen, büschlig gruppirten Nadeln, welche bei 96°—97° und nach erneutem Umlösen nun constant bei 101°—102° schmolzen. Die erste Mutterlauge hinterliess in unbedeutender Menge ein dunkles, dickes Oel (dessen Reinigung nicht gelang), während die beim Umlösen abgefallenen Mutterlaugen denselben Körper wie oben ergaben.

Seine Analyse stimmte gut auf ein Tolylnaphtylamin, $(C_{10}H_7 . C_7H_7)NH = C_{17}H_{15}N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	87,55	87,44 %
Wasserstoff	6,44	6,79 „
Stickstoff	6,01	5,97 „.

Nach vorhandenen Daten schmilzt das p-Tolyl-α-naphtylamin bei 78,5°—79,5°, das p-Tolyl-β-naphtylisomere dagegen bei 102°—103°, d. h. fast genau wie oben erwähnte Substanz. Der Vergleich dieser mit aus β-Naphtol und p-Toluidin dargestelltem p-Tolyl-β-naphtylamin ergab denn auch vollständige Identität. So z. B. färbten sich beide Präparate in conc. Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure in jedem Detail übereinstimmend dunkel rothgelb.

Nach E. Friedländer lässt sich das p-Tolyl-β-naphtylamin durch Salzsäure spalten in p-Toluidin und β-Naphtol. Dies gilt auch für das Präparat aus α-Bromnaphtalin und p-Toluidin. Bei sechsstündigem Erhitzen desselben mit überschüssiger Salzsäure (gleiche Theile conc. Säure und Wasser) auf 230°—240° entstand eine grauschwarze, krystallinisch erstarrte Masse mit darüber in scheinbar grosser Menge ausgeschiedenen kleinen, weissen Krystallblättchen. Sie werden von Wasser leicht gelöst und beim Erhitzen mit Lauge destillirte ein öliger, bald krystallinisch erstarrender Körper — völlig vom Charakter des Paratoluidins.

Die grauschwarze compacte Masse löste sich in verdünnter Natronlauge, bis auf einen geringen Rückstand (noch intactes secundäres Amin). Auf Salzsäurezusatz präcipitirte ein röthlichweisser, krystallinischer, durch wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen erhaltener Körper. Die Schmelztemperatur zu 122°—123° sowie die anderen Eigenschaften erwiesen genugsam dessen Identität mit dem β-Naphtol.

Dass bei der Einwirkung von α-Bromnaphtalin auf p-Toluidin p-Tolyl-β-naphtylamin gebildet wird, steht fest. Möglicher Weise allerdings konnte dieser Körper erst in zweiter Linie entstanden sein. Doch erlitt die isomere alphanaphtylirte Base bei 16stündigem Erhitzen auf 360°—370°, wie für sich so mit 10procent. Natronkalk, keine erkennbare Veränderung. Sie hatte sich etwas gefärbt, wurde aber durch zweimalige Krystallisation aus warmem Weingeist mit den ihr zukommenden Eigenschaften (Schmelzpunkt 62°) wieder rein erhalten. Bromaluminium soll den Uebergang von α-Bromnaphtalin in die isomere β-Verbindung induciren können. Ist höhere Temperatur ohne weiteres von Einfluss? Nach zehn-

stündigem Erhitzen auf 360°—370° besass das α-Bromnaphtalin (auch bei Mitanwendung von 10procent. Natronkalk) noch den gleichen Kochpunkt und schied auch bei langem Stehen im Eisschrank keine feste Substanz aus. β-Bromnaphtalin war hiernach, wenigstens in bedeutender Menge, nicht entstanden. Doch ist der Versuch (event. unter Darstellung geeigneter Derivate des Bromnaphtalins) zu wiederholen.

Nach diesen Mittheilungen scheint der Uebergang des α-Naphtyls in β-Naphtyl bei der Einwirkung selbst des α-Bromnaphtalins auf das p-Toluidin stattzufinden.

Noch war zu untersuchen: ob α-Bromnaphtalin und p-Toluidin nicht schon beträchtlich innerhalb 350° reagiren können und vielleicht unter solchen Umständen das p-Tolyl-α-naphtylamin gebildet wird.

Der Bromkohlenwasserstoff, das Amin und Natronkalk wurden in gleichen Mengen und gleich lange wie vordem, aber nicht über 250°—260° erhitzt. Der Röhreninhalt sah, bis auf lichtere Färbung, ähnlich wie bei den frühren Versuchen aus — und wurde analog verarbeitet. Ammoniak war nicht zu erkennen. Der ätherische Auszug der Reactionsmasse lieferte, nach der Behandlung mit verdünnter Säure abdestillirt, einen dünnflüssigen, braungelben, reichlichen Rückstand. Bei der Destillation mit Wasserdampf schied sich im Kühlrohr etwas weisse, blätterig krystallinische Substanz aus und ging ziemlich reichlich ein blassgelbes Oel über. Dasselbe wurde sammt der krystallinischen Substanz mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (da ein Vorversuch darin lösliche Theile erwiesen hatte), mittelst Aether wieder gesondert, dann fractionirt destillirt. Gegen 220° gingen etliche erstarrende Flüssigkeitstropfen über, worauf sich der Kochpunkt schnell erhöhte und von 270°—275° (uncorr.), doch hauptsächlich zwischen 270°—272°, so gut als alles destillirte. Das hellgelbe, bleibend ölige, stark bromhaltige und wie Bromnaphtalin riechende Destillat war zweifellos noch unveränderter solcher Bromkohlenwasserstoff. Dagegen erwies sich der zuerst übergegangene Körper nach allen Eigenschaften als Naphtalin.

Der alkalische Auszug des noch rohen Bromnaphtalins (s. o.) trübte sich mit überschüssiger Salzsäure und schied in schliesslich erklecklicher Menge einen bräunlichen krystallinischen Körper aus, welcher durch wiederholtes Umlösen aus warmem Petroläther in nahezu weissen Nadeln erhalten wurde. Sie hatten den Schmelzpunkt 94° (95°) und auch die anderen Eigenschaften des α-Naphtols.

Die Gewinnung von α-Naphtol unter soeben erwähnten Umständen ist wohl auf Löslichkeit seiner Natriumverbindung (oder Calciumverbindung) in Aether zurückzuführen.[1]) Bei der Darstellung des Phenyl- resp. p-Tolyl-β-naphtylamins, unter Einhaltung höherer Temperatur, war das Auftreten von α-Naphtol nicht beobachtet worden. Leider fehlte zur Vornahme von neuen resp. entscheidenden Versuchen durchaus die Zeit.

Der braungelbe dickölige Rückstand von der Destillation des naphtolhaltigen Bromnaphtalins mit Wasser wurde, völlig trocken, im luftverdünnten Raume erhitzt, wobei bis auf ein geringes, schwarzes Residuum Alles und zwar die Hauptmenge innerhalb 10° überging. Das hellgelbe, ölige, grossentheils krystallinisch gestandene Destillat löste sich in kochendem Petroläther bis auf etwas braune, klebrige Substanz und krystallisirte aus der eingeengten Solution in hellgelben, büschlig gestellten Nadeln. Diese bildeten beim Umlösen aus wenigem, warmem Weingeist grauweisse, mehr blätterige Krystalle, welche übrigens den festen Schmelzpunkt 101° (102°) des p-Tolyl-β-naphtylamins aufwiesen und sich in conc. Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure genau so wie dieses Amin färbten.

Hiernach erfolgte die Umbildung des α-Naphtyls in sein β-Isomeres schon erheblich unterhalb 300° resp. unter Umständen, wo das meiste α-Bromnaphtalin intact geblieben war.

---

[1]) In der Eingangs hervorgehobenen Abhandlung wurde das Phenol-Natrium als in Aether nicht löslich angenommen, was aber unrichtig ist. Da übrigens die mit Aether gut extrahirte Reactionsmasse, z. B. aus Brombenzol, p-Toluidin und Natronkalk, phenolhaltig war, muss doch eine kaum lösliche Phenolverbindung, vielleicht basische Verbindung mit Calcium, entstanden sein.

Noch sei der Wechselwirkung von

α-Chlornaphtalin und p-Toluidin

gedacht.

Die beiden Körper (stark überschüssige Base) wurden 9 Stunden auf 350°—360° erhitzt. Beim Oeffnen des Mantelrohrs entwich etwas brennbares Gas. Ammoniakgeruch beim Zerstossen des Rohrinhalts nur gerade noch bemerkbar (vergleichlos schwächer als bei den Versuchen mit Bromnaphtalin). Der Röhreninhalt wurde wie immer verarbeitet. Rückstand des mit verdünnter Salzsäure behandelten Aetherauszuges (auf 5 Grm. Chlornaphtalin 3 Grm.) eine dunkelbraune, zähflüssige, auch in der Kälte nicht erhärtende Masse. Beim Erhitzen mit Wasser gingen glänzende, weisse Blättchen über. Oelige Theilchen nicht wahrzunehmen. Das Destillat konnte α-Naphtol enthalten. Doch hat sich solches (Behandlung mit Lauge, Filtration, Zusatz von Salzsäure, dann Eisenchlorid, wobei hier keine, dort kaum eine Fällung eintrat) nicht nachweisen lassen. — Die ausgewaschenen Blättchen (0,3 Grm.) waren Naphtalin. Schmelzpunkt 79° und die anderen Eigenschaften.

Der dickflüssige, später glasartig gewordene Destillationsrückstand (scharf getrocknet 2,5 Grm.) vom Naphtalin siedete im luftverdünnten Raum grösstentheils innerhalb 20° als ein hellgelblichgrünes Oel, das rasch und theilweise ausgesprochen büschlignadlig erstarrte. Heisser Petroläther löste Alles auf. Beim Erkalten schossen reichlich büschlig geordnete Nädelchen an, dann aber beim Umlösen aus warmem Alkohol kaum erkennbar graustichige, weisse, glänzende Schüppchen bis Blättchen. Neue rasche Krystallisation aus warmem Petroläther brachte Nädelchen, dann wieder aus Weingeist neuerdings Schüppchen. Diese Krystalle schmolzen übrigens bei 101°—102° und verhielten sich auch sonst (so hinsichtlich der Salpetersäure-Farbenreaction) dem Phenyl-β-naphtylamin völlig gleich. Muthmaasslich bewirkt eine spurenweise Verunreinigung auch hier die abweichende Krystallisation aus Weingeist.

Von besonderem Interesse war, die Einwirkung eines aromatischen Amins auf einen mehrfach halogenirten aromatischen Kohlenwasserstoff kennen zu lernen.

p-Dibrombenzol und p-Toluidin.

Die Bromverbindung, das Amin und Natronkalk, je 5, 15 und 40 Grm., wurden 9 Stunden auf 350°—360° erhitzt.

Beim Oeffnen des Mantelrohrs zeigte sich mässiger Druck und beträchtlicher Ammoniakgeruch. Das innere Rohr enthielt (Hauptsache natürlich Natronkalk) eine unten gelblichweisse, höher oben bis dunkelbraune Masse mit eingemischten wenigen, kleinen, glänzenden Partikelchen. (Einmal waren vereinzelte, centimeterlange, farblose, spiessige Nadeln entstanden). Im Mantelrohr befand sich dunkelbraune, theils feste, krystallinische, theils ölige Substanz.

Der Röhreninhalt wurde mit Aether wiederholt ausgekocht, die braungelbe Lösung durch verdünnte Salzsäure vom intacten Toluidin befreit, abgehoben und abdestillirt. Bei zwei Darstellungen (A und B) bildete der Destillationsrückstand eine dicke, zähflüssige, braungelbe Masse, in einem dritten Falle (C) war er durchweg krystallinisch. Der Rückstand wurde im Falle A ohne Weiteres im luftverdünnten Raume (ohne Barometervorrichtung) destillirt. Nachdem eine blassgelbe, rasch erstarrte Flüssigkeit übergegangen war, folgte bei viel höherer Temperatur, in der Hauptsache zwischen 10°, ein dickes rothbraunes Oel, das nur partiell krystallinisch erstarrte. Durch etwas Weingeist wurden dunkle Theile entfernt und ein kleinkrystallinischer, blassrother Körper reichlich erhalten. Derselbe ist aus heissem Weingeist, dann Benzol-Weingeist wiederholt umkrystallisirt worden. Die erste Krystallisation schmolz bei 125°—127°, die zweite höher und endlich die vierte constant bei 138°—139°. Sie bildete lange, weisse, seidenglänzende Nadeln und entsprach nach allen diesen Eigenschaften nicht dem erwarteten Di-p-tolyl-p-phenylendiamin (Schmelzp. 182°), sondern völlig dem von Hatschek und Zega aus Resorcin und p-Toluidin zuerst dargestellten Di-p-tolyl-m-phenylendiamin [1]), so dass das Paraphenylen in Metaphenylen übergegangen resp. auch hier eine Umlagerung im Molekül erfolgt war.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 219.

Der Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des Präparats stimmte auf die vorausgesetzte Formel, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 = C_{20}H_{20}N_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	83,33	83,24 %
Wasserstoff	6,94	6,84 „ .

Der Aetherrückstand im Fall B (zähflüssige Masse; s. o.) wurde, um die erwähnte flüchtige Substanz zu isoliren, mit Wasser destillirt. Sehr langsam ging ein hellgelblicher, öliger, in der Vorlage nadligkrystallinisch erstarrender Körper über, der aus kochendem Petroläther in büschlig geordneten Nadeln reichlich anschoss und nach erneuter Krystallisation ganz weiss und von festem Schmelzpunkte erhalten wurde. Diese Verbindung glich völlig dem Phenyl-β-tolylamin (dargestellt aus Brombenzol, p-Toluidin und Natronkalk); sie schmolz übereinstimmend bei 86°—87° und färbte sich in conc. Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure identisch blaugrün wie dieses.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasser wurde mittelst Aether ausgezogen resp. gesondert; er bildete nun eine dunkelbraungelbe, grösstentheils krystallinische Masse, mit etwas anhängendem zähem Oel. Diese ist durch Destillation im luftverdünnten Raume (Hauptmenge siedete innerhalb 20°), dann wiederholtes Umlösen aus Weingeist im Ganzen so verarbeitet worden, wie das Destillat im Fall A. Ich erhielt hierbei wiederum weisse, nadlige Krystalle mit den Eigenschaften (Schmelzpunkt 137°—138°) des Di-p-tolyl-m-phenylendiamins.

Eine ziemlich umständliche Verarbeitung der ersten alkoholischen Mutterlauge (deren Besprechung zu lange aufhalten würde) förderte nur wenig; sie ergab wohl einen in kleinen weissen Blättchen krystallisirten und bei 57°—60° schmelzenden Körper, doch in geringer, für die nähere Untersuchung nicht ausreichender Menge. Di-p-tolyl-para-phenylendiamin hat sich nicht auffinden lassen.

Beim Kochen des Rückstandes der Aetherlösung (aus der Reactionsmasse von p-Dibrombenzol, p-Toluidin und Natronkalk) im Fall C verflüchtigte sich gleichfalls reichlich Phenyl-p-tolylamin, und es blieb eine gelblichgrünliche, krystallinische

Masse zurück. Die Reinigung dieser ist ohne Destillation, hauptsächlich durch wiederholte Krystallation aus Weingeist und Benzol-Weingeist versucht worden, aber nicht gut gelungen. Schliesslich ergaben sich noch immer hellgelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 133°, während das Di-p-tolyl-m-phenylendiamin bei ca. 138° schmilzt. Wohl sicher war dieses Amin entstanden, doch noch nicht völlig rein erhalten worden. Der Destillation (im luftverdünnten Raume) bei der Reinigung des Di-p-tolyl-m-phenylendiamins kann, soweit zu erkennen, nicht entbehrt werden.

Die in vorliegender Abhandlung mitgetheilten Resultate sind allerdings in hohem Grade fragmentarisch und des weiteren Ausbaues bedürftig, doch war ich genöthigt abzuschliessen — und ihre Veröffentlichung ist um so mehr gerechtfertigt, als auch die Anbahnung einer von anderer Seite fortgesetzten Untersuchung, unter den einmal gegebenen Umständen (bei Rücktritt des Herrn Prof. V. Merz), ausser Betracht kam.

Universität Zürich, I. chem. Laboratorium, August 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLIX. Zur Geschichte der Bibromsebacinsäuren;

von

Ad. Claus.

In den vorjährigen Berichten (Bd. 27) findet sich S. 1210, von J. Wislicenus mitgetheilt, eine Publication von Max Weger: „Ueber Brom- und Oxy-Sebacinsäuren“, in welcher wiederholt auf die Resultate einer vor einigen Jahren von mir und Steinkauler[1]) veröffentlichten, den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchung Bezug genommen ist. — Bekannt-

[1]) Ber. 20, 2882.

lich haben wir zur Darstellung der damals von uns studirten und beschriebenen Bibromsebacinsäure eine wesentlich andere Methode der Bromirung angewendet, als diejenige ist, deren sich Wislicenus und Weger zur Gewinnung ihres Untersuchungsmaterials bedienten. Während wir Brom allein im geschlossenen Rohr zur Einwirkung brachten — eine Einwirkung, zu deren Ausführung ein dreistündiges Erhitzen auf 160°—170° erforderlich ist, — wurde im Leipziger Laboratorium nach der Hell-Volhard'schen Bromirungsvorschrift gearbeitet, nach welcher Dreifachbromphosphor und Brom zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und auch zum Schluss nur bei Wasserbadtemperatur zur Einwirkung kommt. Wie die Annahme, dass bei diesen beiden, so wesentlich verschiedenen Operationen das nämliche Bibromprodukt aus der Sebacinsäure entstehen müsste, an und für sich wohl kaum einen grossen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit erheben kann, so war ich durchaus nicht überrascht, als ich las, dass die Untersuchung der von Weger nach Hell-Volhard erhaltenen Bromderivate der Sebacinsäure zu Ergebnissen geführt habe, welche nicht unwesentlich von den Resultaten der Steinkauler'schen Arbeit abweichen. Da jedoch aus Wislicenus' Veröffentlichung nicht zu ersehen ist, was die Leipziger Chemiker in dieser Hinsicht eigentlich meinen, und ob sie sich überhaupt die Mühe genommen haben, sich durch Wiederholung unserer Versuche und durch den directen Vergleich von der Gleichheit oder Verschiedenheit des hier und des dort untersuchten Materials zu überzeugen; so habe ich einerseits Herrn Dr. Howitz veranlasst, nach der Hell-Volhard'schen Methode die Bromirung der Sebacinsäure auszuführen, während gleichzeitig andererseits Herr Lubberger die von uns in Anwendung gebrachte Methode der Bromirung wiederholte. Schon ein flüchtiger Vergleich der aus beiden Versuchen hervorgegangenen Rohprodukte weist darauf hin, dass es sich unbedingt um zwei wie in ihrer Ausführung, so auch in ihrem Erfolg wesentlich verschiedene Reactionen handelt. Die mittelst Bromphosphor bei niederer Temperatur hergestellte Rohmasse ist offenbar viel reicher an öligen Produkten und gestattet nicht so leicht, eine einheitliche feste Substanz von der Zusammensetzung der Bibromsebacinsäure mit constantem

Schmelzpunkt zu isoliren. Aus dem durch Erhitzen mit Brom im Rohr bei 160° erhaltenen Rohprodukt wird dagegen genau so, wie wir es früher (a. a. O. S. 2883) beschrieben haben, ohne Schwierigkeiten die Säure vom Schmelzp. 115° gewonnen, bei deren Analyse, die mit dem nicht weiter gereinigten Präparat ausgeführt wurde, Herr Lubberger direct fand:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2O_4$:	Gefunden:
Br	44,44	44,6 %.

Aus dieser letzten Säure wurde beim Zersetzen ihres Natriumsalzes durch Kochen mit Wasser in der a. a. O. S. 2886 angegebenen Weisse die dort als Oxysebaceïnsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$, definirte Verbindung mit dem Schmelzp. 143° leicht erhalten, während aus der nach Weger's Verfahren gewonnenen Bibromsebacinsäure bei der gleichen Zersetzung ihres Natriumsalzes ein Produkt resultirte, aus dem sich eine Säure mit 128° übersteigendem Schmelzpunkt überhaupt nicht isoliren liess. — In gleicher Weise ist es uns bisher nicht gelungen, aus der mittelst Bromphosphor dargestellten Bibromsebacinsäure einen krystallisirten Methylester zu gewinnen, während für die nach unserem Verfahren erhaltene Bibromsebacinsäure ihr in farblosen, glasglänzenden, kurzen Täfelchen krystallisirender Methylester mit dem Schmelzp. 50° charakteristisch ist.

Diesen Thatsachen gegenüber wird kein Zweifel darüber bestehen können, dass in den zwei beschriebenen Bibromderivaten der Sebacinsäure wirklich zwei stellungsisomere Säuren bekannt sind; und da man es für die nach der Methode Hell-Volhard mittelst Bromphosphor bei niederer Temperatur dargestellten gebromten Säurederivate als bewiesen annehmen kann, dass in ihnen die eingeführten Bromatome an die direct mit den Carboxylgruppen verbundenen Kohlenstoffatome für Wasserstoff eingetreten sind, demnach im Fall der Sebacinsäure die beiden von einander möglichst entfernten Stellungen eingenommen haben, so wird für unsere in höherer Temperatur entstandene Bibromsebacinsäure vom Schmelzpunkt 115° eine andere Stellung der zwei Bromatome an zwei, in näherer Beziehung zu einander stehenden Kohlenstoffatomen anzunehmen sein, und darauf dürfte sich auch

die Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Zersetzung des Natriumsalzes dieser Säure in einfacher Weise zurückführen. Nicht ohne Interesse werden im Uebrigen Versuche sein um festzustellen, ob sich wirklich, wie es nach mancherlei Beobachtungen der Fall zu sein scheint, die eine Isomere unter Umständen in die andere überführen lässt.

Freiburg i. B., im Februar 1895.

CL. Zur sogenannten Tautomerie;

von

Ad. Claus.

Das erste Beispiel für die Thatsache, dass sich von ein und derselben Verbindung durch Substitution des nämlichen Wasserstoffatoms zwei structurisomere Reihen von Derivaten ableiten — also, wenn man so will, das erste Beispiel von Tautomerie, das in unserer Literatur bekannt geworden und zur Discussion gekommen ist, bildete die Cyansäure, resp. die Cyanursäure. Die Beobachtung, dass von diesen Säuren je zwei Reihen von Estern deriviren, welche ihren Umsetzungsreactionen nach zweifellos zwei verschiedenen Structurformeln entsprechen, gab vor nahezu 19 Jahren die Veranlassung, die Constitution der Cyansäure etc. in nähere Erwägung zu ziehen. Der namentlich von Nencki[1]) und Fleischer[2]) geltend gemachten Ansicht, dass diese Säuren nicht mehr als die Hydroxylverbindungen der Cyan-, resp. der Tricyan-Gruppe aufgefasst werden dürften, sondern dass ihnen vielmehr die Structur von Imidderivaten des Carbonyls zuerkannt werden müsste, trat ich bereits damals mit der wörtlichen Ausführung[3]) entgegen:

„dass, soweit es sich um die nur in einer Form bekannten Cyansäure- und Cyanursäure-Verbindungen — also in erster Linie um die Hydrate, d. h. um die Wasserstoffverbindungen — handelt, eine Entscheidung zu Gunsten

---

[1]) Ber. 9, 244, 1008, 1552. [2]) Das. S. 436, 988, 1459.
[3]) Das. S. 1165; vergl. auch daselbst S. 722.

der einen $\left(C^{N}_{OH}\right)$, oder der anderen $\left(C^{O}_{NH}\right)$ Formel zu treffen nach meiner Ansicht weder beweisende noch zwingende Gründe vorliegen; denn die meisten Reactionen lassen sich gleich leicht nach beiden Ansichten ableiten, und wenn einzelne mehr für die eine Auffassung zu sprechen scheinen, so lassen sich auch wieder andere Thatsachen anführen, die die andere Formel wahrscheinlicher zu machen scheinen."

Die später zeitweise wiederholten Versuche, eine zweite Cyansäure etc. als Hydrat aufzufinden oder darzustellen, sind längst aufgegeben und die oben citirte Anschauung, wie sie schon damals von mir ausgesprochen ist, „dass in dem einen Cyansäurehydrat beide Structurformeln sammt den ihnen zugehörigen Reactionen zugleich ihre Vertretung finden" wird wohl gegenwärtig als die allgemein anerkannte zu bezeichnen sein, wie es ja in durchaus analoger Weise heute in der organischen Chemie für ganze Körpergruppen feststeht, dass bei denselben, solange es sich um die einfachen Wasserstoffverbindungen handelt, bestimmte Structurverschiedenheiten, die sich theoretisch construiren lassen, nicht in besonderen Isomeren ihren Ausdruck erhalten, sondern in ein und derselben Substanz vereinigt erscheinen, während dieselben Structurunterschiede, sobald an die Stelle des Wasserstoffatomes ein Alkylrest oder dergl. getreten ist, sofort ihre Rechte geltend machen und sich durch Isomerie zu erkennen geben.

Bekanntlich hat man für diese Erscheinung in der Bezeichnung „Tautomerie" oder „Desmotropie" einen Namen erfunden und auch versucht, namentlich mit zwei Anschauungen einer Erklärung derselben näher zu kommen. Beide Anschauungen setzen voraus, dass auch in diesen, nur in einer einzigen einheitlichen Form bekannten Wasserstoffverbindungen doch einer jeden Structurformel ein besonderes Isomeres zugehört und entspricht, und während nach der einen, zuerst von Laar entwickelten Annahme die beiden Bindungsformen für Wasserstoff so schnell wechseln sollen, dass sie beide so gut wie beständig (!) dem tautomeren Stoff zukommen, — nimmt die andere Ansicht, wenn ich recht verstehe, an, dass eine solche tautomere Substanz an und für sich ein im Gleich-

gewicht befindliches Gemisch von beiden Isomeren ist, in welchem aber unter gewissen Verhältnissen die eine oder die andere Form sehr überwiegt.

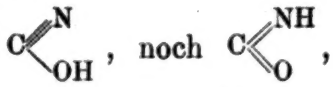
Man muss gestehen, den Eindruck einer ungezwungenen oder gar einer natürlichen Erklärung machen beide Anschauungen nicht. Suchen sie doch eigentlich mehr die klare Thatsache, dass die betreffenden Wasserstoffverbindungen notorisch einheitliche, chemisch scharf definirte Substanzen sind, die in einer isomeren Form darzustellen auf keine Weise gelingt, zu verdunkeln und zu verhüllen, anstatt direct den logischen Schluss zu ziehen, dass in den sogenannten tautomeren Stoffen das Wasserstoffatom als Bestandtheil eine wesentlich andere Rolle spielt, als z. B. eine Methylgruppe oder dergl., und dass daher für das erstere wohl eine andere Form wie der Function so auch der Bindung, d. h. ein anderer Bindungszustand vorauszusetzen ist, als wie für Bestandtheile der letzteren Art.

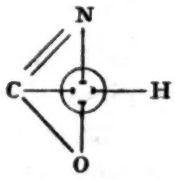
Zu einer einfachen Auffassung in dem letzteren Sinn wird man leicht und geradezu von selbst geführt, sobald man sich von der althergebrachten, aber ebenso überflüssigen Hypothese emancipirt, nach der die Ausgleichung der chemischen Affinität immer nur zwischen je zwei Elementaratomen stattfinden soll. Ueber diesen Gegenstand habe ich schon früher[1]) bei der Discussion der Benzolformel meine Ansicht zu entwickeln Gelegenheit genommen und ich beabsichtige daher nicht, hier eingehender darauf zurückzukommen. — Wie in dem peripherisch geschlossenen Sechsring des Benzolkernes die sechs Kohlenstoffatome ausser dieser Ringschliessung noch durch je eine dritte Valenz zu der gemeinschaftlichen, inneren Centralbindung, der specifisch aromatischen Bindungsform, verbunden sind, so kann auch, ohne dass zugleich eine Ringschliessung der betreffenden Atome vorliegt, unter bestimmten Umständen eine derartige gemeinschaftliche Bindung von vier, vielleicht auch von mehr Elementaratomen mittelst je einer Valenz zu einem centralen Zusammenhalt statt haben. Präcisirt man die speciellen Bedingungen für diese quadrivalente Bindungsform, den bis heute bekannten Thatsachen entsprechend, zunächst dahin, dass drei von diesen Elementar-

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 329 ff.—333.

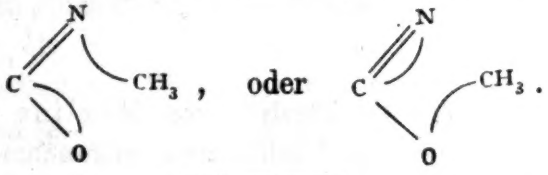
atomen mehrwerthige Atome, wie C—N—O—S etc., sein und ausserdem in einer bestimmten directen Bindung mit einander stehen müssen, während das vierte Elementaratom Wasserstoff (in manchen Fällen vielleicht auch Na—K—Ag etc.?) sein muss, so erhält man ein klares Bild dafür, wie es kommt, dass bei tautomeren Substanzen die beiden, für die Alkylderivate etc. jedesmal zwei verschiedene isomere Substanzen repräsentirenden, Structurformeln für die Wasserstoffderivate zu einem und demselben, identischen Schema zusammenfallen. —

Die Cyansäure entspricht dann, um aus den wichtigsten Gruppen tautomerer Stoffe einige Beispiele kurz zu entwickeln, weder der Formel:



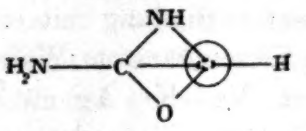


d. h. das Wasserstoffatom wird in seiner Affinität weder durch eine einzelne Sauerstoffvalenz, noch durch eine einzelne Stickstoffvalenz gebunden, sondern es befindet sich mit dem Kohlenstoff-, dem Stickstoff- und dem Sauerstoff-Atom zugleich in einer gemeinsamen centralen Bindung, für welche man ja, um nicht schon wieder eine neue Bezeichnung einzuführen, den Namen „tautomere Bindung" annehmen könnte. Tritt dann an die Stelle des Wasserstoffatomes z. B. ein Methylrest ein, so kann diese viervalentige Centralbindung nicht bestehen bleiben, sie fällt in zwei einfache Bindungen auseinander und, indem das Alkyl je nach den Umständen entweder mit dem Stickstoff oder mit dem Sauerstoff in Verbindung bleibt, resultirt einer der beiden desmotropen Cyansäureester:

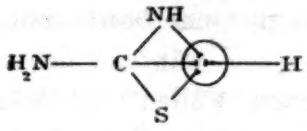


Im Uebrigen werden die Schemata der folgenden kurzen Zusammenstellung leicht verständlich sein.

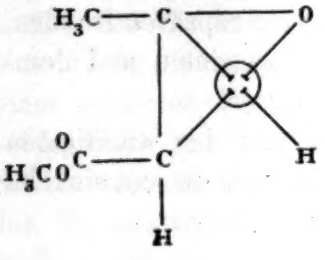
Harnstoff:



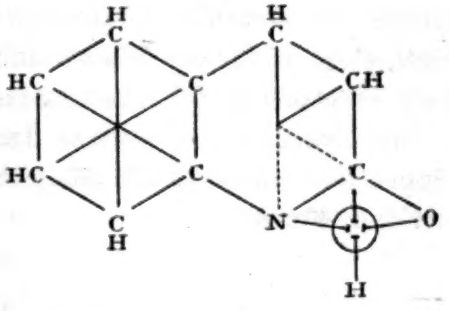
Thioharnstoff:



Acetessigester:

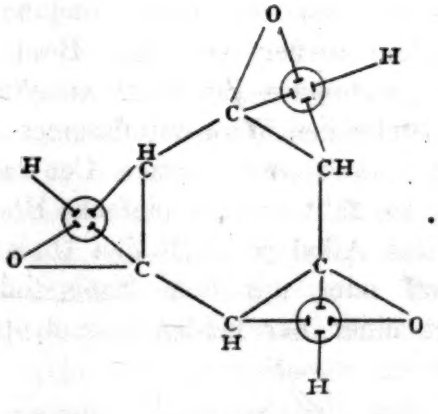


Carbostyril:



Besonderes Interesse bietet die Tautomerie des Phloroglucins, insofern sich für diese Verbindung die tautomeren centralen Bindungen — in ähnlicher Weise wie bei dem Carbostyril die eine tautomere Bindung auf Kosten einer centralen Bindung des Pyridinkernes — aus der Lösung der centralen Benzolkernbindung ableiten, wofür offenbar die symmetrische Stellung der drei Sauerstoffbindungen maassgebend erscheint:

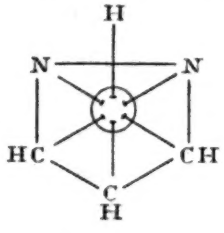
Phloroglucin =



In wie weit für das kürzlich von Merling beschriebene Dihydroresorcin ähnliche Verhältnisse anzunehmen sind, die sich darauf zurückführen, dass in Folge der Hydrirung zwischen der restirenden inneren Bindung des Benzolkernes und den Stellungen der beiden Sauerstoffatome eine bestimmte Be-

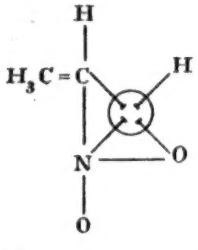
ziehung eingetreten ist, mag späteren Betrachtungen vorbehalten bleiben.

Für das Pyrazol leitet sich eine ganz eigene Art von tautomerer Centralbindung ab, zu welcher sich ein Wasserstoff vereinigt mit je einer Valenz von zwei Stickstoff- und drei Kohlenstoff-Atomen, die ausserdem zu einem fünfgliedrigen Ring verbunden sind, wie es das folgende Schema darstellt:

Pyrazol = 

.

Auch für die Verbindungen der Nitroäthan-Reihe ergiebt sich auf diese Weise eine Auffassung, in welcher, wie folgende Formel zeigt,

Nitroäthan = 

alle die verschiedenen Ansichten, welche für die Constitution dieser Verbindungen von verschiedenen Seiten geltend gemacht sind, zugleich ihren gemeinschaftlichen Ausdruck finden. —

Man wird, wenn man nicht überhaupt die ganze Anschauung von der Atomverkettung, wie sie sich zu unserer heutigen Structurchemie entwickelt hat, aufgeben will, es nicht vermeiden können, die Erweiterung derselben zu der Annahme zu constatiren, dass auch mehr als zwei Elementaratome mit der entsprechenden Anzahl von Valenzen sich zu einer gemeinsamen Bindung vereinigen können.

Freiburg i. B., Februar 1895.

Zur quantitativen Bestimmung von Condensationsprodukten;

von

G. Wendt.

Bei Gelegenheit der Ausarbeitung meines D.R.P. Nr. 75455 (auf die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin übertragen) musste der Condensationswerth von Condensationsmitteln unter Anwendung von kleinen Materialmengen möglichst genau bestimmt werden, um bereits im Laboratorium einen Anhaltspunkt für die muthmassliche Steigerung des Condensationswerthes in Folge von Zugabe, resp. Imprägniren des Condensationsmittels auf sandfreier, weisser Kieselguhr zu erhalten.

Als Beispiel dienten:

1. Die Condensation von Acetanilid zu Flavanilin mittelst Chlorzink.

2. Die Condensation von Benzol und Chloroform mittelst Aluminiumbromid.

Die Condensation von je 5 Grm. Acetanilid wurde in Röhren von gleicher Weite und gleicher Höhe unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt und zwar a) durch Zusatz von $1^1/_2$ Grm. Chlorzink allein; b) durch Zusatz von $2^1/_2$ Grm. Chlorzink und 5 Grm. trocknen, feinen Sandes; c) durch Zusatz von $2^1/_2$ Grm. Chlorzink und 5 Grm. frisch geglühter Kieselguhr.

Die pulverisirte Schmelze wurde mit 250 Ccm. Wasser und 10 Ccm. conc. Salzsäure 15 Minuten lang im Kochen erhalten und aufs Filter gebracht. Die Masse nebst dem Filter wurde zum zweiten Male mit 250 Ccm. Wasser und 5 Ccm. Salzsäure durch Aufkochen ausgelaugt und von Neuem filtrirt. Danach ging das ganze Filtrat nochmals durch das benutzte Filter, worauf die Lösung mit ca. 10procent. Natronlauge ungefähr neutralisirt und sodann durch einen Tropfen Salzsäure wiederum deutlich sauer gemacht wurde. Zur Lösung wurden nunmehr 20 Grm. doppelkohlensaures Natron hinzu-

gefügt und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden gebracht. Sodann ward filtrirt, das zerstückelte Filter mit 250 Ccm. Wasser und 5 Grm. doppelkohlensauren Natrons unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nochmals durch Aufkochen ausgelaugt und wiederum filtrirt und ausgewaschen.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure ungefähr neutralisirt und darauf nach Zugabe von weiteren 10 Ccm. conc. Salzsäure 10 Minuten lang stark gekocht, danach von Neuem mit ca. 10procent. Natronlauge ungefähr neutralisirt, 150 Ccm. Natronlauge ausserdem hinzugegeben und über Nacht gut bedeckt stehen gelassen.

Am andern Tage wurde der Niederschlag der Farbbasen auf ein Filter gebracht und mit ungefähr 10procent. Natronlauge gut ausgewaschen.

Endlich wurde der feuchte Niederschlag durch warme, verdünnte Salzsäure gelöst, das Filter bis zur Farblosigkeit ausgesüsst, das Filtrat in einem Tiegel vereinigt, zur Trockne gebracht und gewogen; zum Schlusse wurde das Produkt verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der salzsauren Farbbasen dar.

Es wurden erhalten a) — mit Chlorzink allein — 0,17 Grm., also ungefähr 3,4 %; bei b) — mit Chlorzink und Sand — 0,10 Grm., also ca. 2,0 %; endlich bei c) — mit Chlorzink und Kieselguhr — 0,38 Grm., also ca. 7,6 %.

Die Methode giebt verhältnissmässig gut übereinstimmende Resultate, die jedenfalls zum Vergleich des Condensationswerthes genügend sind.

Als zweites Beispiel wurden je 12 Grm. Benzol und 2 Grm. Chloroform in gleich weiten Röhren unter gleichen Versuchsbedingungen am Rückflusskühler condensirt und zwar a) durch Zusatz von 2 Grm. Aluminiumbromid allein; b) durch Zusatz 2 Grm. Aluminiumbromid und 5 Grm. feinen, trocknen Sandes; c) durch Zusatz von 2 Grm. Aluminiumbromid und 5 Grm. frisch geglühter Kieselguhr.

Das Reactionsprodukt wurde in einer Porzellanschale von ca. 7 Cm. Durchmesser zunächst, falls nicht schon Kieselguhr in der Masse vorhanden, mit Kieselguhr versetzt, und zwar

genügen meiner Erfahrung nach bereits 2 Grm. Alsdann wurde die Masse eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zugabe von 10 Ccm. heissen Wassers und gutem Durchrühren weitere $2^1/_2$ Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade belassen.

Endlich ward gewogen, das Produkt verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Condensationswasserstoffe dar.

Es wurden erhalten a) — mit Aluminiumbromid allein — 4,55 Grm., entsprechend ca. $32^1/_2\,\%$ vom Gewicht des angewendeten Gemenges von Benzol und Chloroform; bei b) — mit Aluminiumbromid und Sand — 4,65 Grm., entsprechend ungefähr $33{,}2\,\%$; endlich bei c) — mit Aluminiumbromid und Kieselguhr — 6,16 Grm., entsprechend ca. $44{,}0\,\%$.

Wenn auch die Genauigkeit dieser Methode der vorhergehenden Bestimmung des salzsauren Flavanilins nachsteht, so ist dieselbe dennoch zur Vergleichung des Condensationswerthes brauchbar.

Ueber Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid;

von

A. Deninger.

Die theoretische Bedeutung, welche das Bestehen oder Nichtbestehen des Kohlenmonosulfides, dieser Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffes mit Schwefel, hat, veranlasste den Verfasser seit 5 Jahren Versuche zur Darstellung dieser Verbindung zu unternehmen. Die vielen Versuche, welche gar kein Resultat gaben, sollen hier nicht berührt werden.

Schwefelnatrium und Chloroform wurden nach folgender Gleichung zur Wechselwirkung gebracht:

$$3\,Na_2S + 2\,HCCl_3 = H_2S + 6\,NaCl + 2\,CS.$$

In Glasröhren wurde das Schwefelnatrium (nach der Methode von Bunsen dargestellt und im Tiegel bis zum Schmelzen

erhitzt) und Chloroform im Ueberschuss auf 180° erhitzt. Die Röhren wurden vorher an der Saugpumpe luftleer gemacht, was durch das Verdampfen des Chloroforms sehr erleichtert wurde. Beim Oeffnen derselben entströmte ein Gasgemenge, das Schwefelwasserstoff und etwas Salzsäure enthielt, ausserdem aber ein Gas, das von verdünnter, wässriger Natronlauge nicht oder nur langsam aufgenommen wurde. Dieses Gas brannte unter Bildung von Schwefeldioxyd. Das Schwefelnatrium ist aber nie rein zu erhalten und zieht ausserdem (beim Pulvern) sehr rasch Wasser an; es wurde deshalb dieser Weg verlassen. Immerhin kann dies Verfahren, wenn die Eigenschaften des Kohlenmonosulfides erst genauer erforscht sind, vielleicht dazu dienen, diese Verbindung im Grossen darzustellen.

Schwefelsilber und Jodoform liessen ein reineres Gas erwarten. Die Umsetzungs-Gleichung sollte der obigen entsprechend sein:

$$3Ag_2S + 2HCJ_3 = H_2S + 6AgJ + 2CS.$$

Die Röhren wurden mittelst der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt, dann zugeschmolzen und erhitzt. Hier wurde nach dem Reinigen mit wässriger Natronlauge wieder ein schwefelhaltiges Gas erhalten. Eine unvollständig gebliebene Analyse lieferte Werthe, die auf ein Gas: CS hinwiesen. Bei einer anderen wurde die Explosions-Pipette zertrümmert und eine dritte gab so abweichende Resultate, dass auch diese Versuche fallen gelassen wurden. Es konnte nicht ermittelt werden, warum bei scheinbar ganz gleich angestellten Versuchen der Verlauf der Reaction ein so sehr verschiedener war. Weder absoluter Ausschluss von Wasser, noch Hinzugabe desselben änderten etwas an dem Verlaufe.

Bekannt ist, dass ein rother Körper entsteht, wenn Natrium auf Kohlendisulfid einwirkt. Dieser Körper wird als ein polymeres CS angesprochen. Bringt man Natrium und Schwefelkohlenstoff zusammen, so überzieht sich ziemlich rasch das Metall mit einer grau-weissen Schicht. Erst später tritt an den Stellen des Natriums, die aus dem Schwefelkohlenstoffe herausragen, Rothfärbung ein. Leitet man einen Strom von Wasserstoff über das Natrium, so tritt wenigstens innerhalb kürzerer Zeit ($^1/_2$ Stunde) die Färbung nicht auf. Der weisse

Ueberzug, wohl Schwefelnatrium, verhindert die weitere Einwirkung des Natriums auf den Schwefelkohlenstoff. Darum wurde ein sauerstofffreies Lösungsmittel für diesen Ueberzug gesucht und im Anilin gefunden.

Bringt man feingeschnittenes Natrium (15 Grm.) in trocknes Anilin (125 Ccm.) und giesst hierzu 150 Ccm. Schwefelkohlenstoff, so bleibt das Natrium blank, und es findet fortdauernd eine schwache Gasentwicklung statt. Schüttelt man das Kölbchen, das aus zu erwähnenden Gründen gross genommen werden muss (für obige Mengen ca. 500 Ccm. fassend), so steigt die vorgelegte Flüssigkeit zurück. Das entstehende Gas wird heftig vom Anilin absorbirt (wenigstens in den ersten Stunden der Entwicklung) und muss deshalb das Natrium sämmtlich auf der Oberfläche schwimmen. Leitet man Kohlensäure durch das Kölbchen, lässt die Gase durch wässrige Natronlauge, Röhren mit Gummi und eine Waschflasche mit Triäthylphosphin gehen und fängt über Natronlauge auf, so erhält man wieder ein mit blauer Farbe leicht brennendes Gas, das beim Verbrennen schweflige Säure und Wasser bildet. Von dem so gereinigten Gase wurden wechselnde Mengen über Quecksilber in einer Hempel'schen Bürette aufgefangen und dazu einige (2—3) Ccm. Anilin gebracht.

Die folgenden Zahlen geben das Anfangs-Volum und das Volum nach der Absorption:

97	74	99
60	54	65
37 absorb.	20	34.

Das übrig bleibende Gas brannte bei einigen Versuchen gar nicht mehr, bei anderen ohne Bildung von schwefliger Säure. Letzteres war wahrscheinlich Wasserstoff.

Das obige Gas wurde ferner, nachdem es durch Natronlauge und mit Gummi gefüllte Röhren gegangen war, in Röhren geleitet, die sich in einer Kältemischung befanden. Es verdichtete sich hier eine wasserhelle Flüssigkeit. In das Fractionskölbchen gebracht, verminderte sie sich sehr stark. Erst bei 47°, dem Siedepunkt des Kohlendisulfides, zeigte das Thermometer einen festen Stand. Ueberhaupt ist der Schwefelkohlenstoff höchst störend. Nicht immer konnte Triäthylphosphin

zur Reinigung angewandt werden und dann ging CS_2 jedesmal mit durch alle Röhren, besonders wenn statt Kohlensäure Wasserstoff zum Fortleiten des Gases angewandt wurde. Namentlich zeigte sich dies, als nach dem Reinigen durch Natronlauge und Gummi das mit Wasserstoff transportirte Gas in alkoholische Kalilauge geleitet wurde. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand mit Bromäthyl in Glasröhren erhitzt. Der zugleich entstandene Xanthogensäure-Aethylester störte die Untersuchung. Es scheint, dass ausserdem der sehr niedrig siedende Aether der Thioameisensäure $HCSOC_2H_5$ entstanden war.

Schliesslich wurde versucht, durch Zersetzung von Thioformanilid zum Ziele zu gelangen. Der Zersetzung des Formanilids durch Benzoylchlorid entsprechend, sollte die des Thioformanilids im Sinne der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5NH \cdot CSH + C_6H_5COCl = C_6H_5NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + CS + HCl.$$

Das Thioformanilid wurde nach Hofmann aus Formanilid und Schwefelphosphor dargestellt. Doch verliefen auch diese Versuche nicht befriedigend. Der Verfasser wird nach so vielen Bemühungen diese Versuche nicht fortsetzen.

So viel scheint man aber annehmen zu können, dass Kohlenmonosulfid eine niedrig siedende Flüssigkeit ist, die angenehm nach Kohlendisulfid riecht, leicht brennt und von Alkohol und Anilin äusserst heftig verschluckt wird.

Dresden, organ. chem. Laboratorium der techn. Hochschule, December 1894.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfon- und Sulfinsäuren;

von

P. Tischendorf.

Die Harnstoff-Bildung aus Chlorkohlenoxyd und Ammoniak suchte ich auf einige Ammoniak-Derivate aromatischer Sulfosäuren zu übertragen. Ich untersuchte das Verhalten von

Phenylsulfonamid (auch Benzolsulfonamid genannt) Schmelzpunkt 148°,

p-Tolylsulfonamid (oder p-Toluolsulfonamid), Schmelzp. 107°,

Phenylsulfonphenylamid (gleich Benzolsulfonanilid), Schmelzpunkt 134°, und

p-Tolylsulfonphenylamid (entsprechend p-Toluolsulfonanilid), Schmelzp. 99°.

Diese Substanzen haben durch die Sulfongruppe einen sauren Charakter und bilden somit Salze, indem ein Wasserstoffatom der Amido-Gruppe durch Metalle ersetzbar ist. Ich stellte zu diesen Versuchen die trocknen Natriumsalze dar und liess auf sie das Chlorkohlenoxyd in Benzollösung und unter Druck einwirken.

Ich erhielt vier neue Verbindungen, von denen zwei sich im Sinne der erwarteten Umsetzung:

$$2 \cdot R_1SO_2N\begin{cases} R_2 \\ Na \end{cases} + COCl_2 = \begin{matrix} R_1SO_2N\begin{cases} R_2 \\ CO \end{cases} \\ R_1SO_2N\begin{cases} \\ R_2 \end{cases} \end{matrix}$$

gebildet hatten, nämlich die, worin:

$R_1 = C_6H_5$, resp. C_7H_7 und $R_2 = C_6H_5$ bedeuten.

Erstere, der Diphenylsulfondiphenyl-Harnstoff, aus dem Benzolsulfonanilid entstanden, hat den Schmelzp. 198°, letztere, aus dem p-Toluolsulfonanilid hervorgegangen, der Di-p-Tolylsulfondiphenyl-Harnstoff, den Schmelzp. 210°.

Beide sind in Folge des Fehlens freier, d. h. ersetzbarer Wasserstoffatome neutrale Substanzen, die beim Kochen mit wässriger Natronlauge beständig, mit alkoholischer dagegen zersetzlich sind unter Kohlensäure-Abspaltung und Rückbildung der betreffenden Ausgangsprodukte.

Die beiden anderen erwarteten Verbindungen, den Diphenyl- und Di-p-Tolyl-sulfon-Harnstoff, erhielt ich nicht, sondern dafür zwei andere wohl charakterisirte Substanzen, deren Constitution mir aber trotz vieler Bemühungen bisher noch nicht gelang festzustellen. Aus dem Benzolsulfonamid erhielt ich eine Verbindung (I) mit dem Schmelzp. 155°, aus dem p-Toluolsulfonamid eine andere (II) mit dem Schmelp. 180°.

Die beiden neuen Substanzen waren ausgezeichnet und von den betreffenden Ausgangsprodukten verschieden durch die Schwerlöslichkeit ihrer Natrium- (ebenso Kalium-)Salze in Wasser und noch mehr in Aetzalkali. Nur auf Grund dieses Verhaltens gelang die Isolirung aus dem Reactionsprodukt. Nach den zahlreichen Analysen enthalten sie viel mehr Kohlenstoff als die erwarteten Produkte, die vielleicht intermediär entstanden, aber mit ihren zwei an den Stickstoffatomen freien Wasserstoffatomen den Angriffspunkt zu weiteren Reactionen gaben.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen eines Silbersalzes erscheinen sie nicht aus zwei, sondern aus drei Molekülen des Ausgangsproduktes entstanden zu sein und nur ein vertretbares Wasserstoffatom zu haben. Jedenfalls sind es Säuren und zwar stärkere als Kohlensäure und Essigsäure, am stärksten die Verbindung (I).

Diese beiden, in ihren Löslichkeitsverhältnissen gleichen Substanzen zeigen jedoch einen wesentlichen Unterschied im Verhalten gegen Wasser. Erstere zersetzt sich beim Kochen damit unter Kohlensäureentwicklung und Rückbildung des Ausgangsproduktes. Die andere dagegen wurde selbst beim Ueberhitzen mit Wasser im Druckrohr nur spurenweise zersetzt. Das Verhalten jener hemmte auch erst sehr die Reinigung, indem das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in geringer Menge enthaltene Wasser die Zersetzung eines Theils und somit wiederum Verunreinigung bewirkte.

Von der Substanz (II) versuchte ich nach den gebräuchlichen Methoden ein Acetyl-, Benzoyl- und Aethyl-Derivat darzustellen, was aber nicht gelang. Dass es doch vielleicht irgendwie möglich ist, bezweifle ich nicht. Dabei wurden jedoch einige interessante Beobachtungen gemacht.

Allen vier Substanzen gemeinsam ist im Gegensatz zu

den Ausgangsmaterialien, die darin leicht löslich sind, die Schwerlöslichkeit in Alkohol. Trotzdem gelang es hieraus am besten, sie umzukrystallisiren.

Die so erhaltenen Krystalle erschienen unter dem Mikroskop namentlich als monokline Prismen, bei allen ähnlich. Es macht dies unter anderem eine Uebereinstimmung in der Constitution wahrscheinlich; jedenfalls sind auch die beiden letzten Verbindungen Harnstoffderivate. Auch hinsichtlich der Schmelzpunkte lassen sich Regelmässigkeiten aufstellen.

Mit dem Chlorkohlenoxyd versuchte ich noch die Einwirkung auf das obigen Anfangsprodukten nahestehende p-toluolsulfinsaure Natronsalz. Die Absicht bestand, nach der Gleichung:

$$2 \cdot C_7H_7SO_2Na + COCl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$$

ein Produkt eigenthümlicher Kettung darzustellen, was zwar nicht gelang.

Immerhin fand ich ein durch die Verschiedenheit der Reaction je nach der Temperatur bemerkenswerthes Verhalten. Beim Zusammenbringen bei gewöhnlicher Temperatur trat allmählich Erwärmung und starke Kohlensäureentwicklung ein; der Reactionsrückstand bestand aus Kochsalz, p-toluolsulfonsaurem Natrium und dem sog. p-Toluoldisulfoxyd (über sonstige Bildungsweisen des letzteren s. eine Zusammenstellung der betreffenden Literatur: Ber. 19, 1235). Dagegen fand beim Zusammenbringen bei 0° keine sichtbare Veränderung statt, und das Reactionsprodukt enthielt nur Chlornatrium und p-Toluolsulfinsäure. Die Versuche waren misslich wegen der Unbeständigkeit der Sulfinsäure. In den erhaltenen rohen Reactionsprodukten traten stets unangenehm riechende Nebenbestandtheile auf.

Dresden, organ.-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

V. Abhandlung.

27. Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid;

von

Th. Curtius und N. Schwan.[1])

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns[2]) gefunden, dass, wenn man Benzoylglycolsäureester der Einwirkung von 2 Mol. Diammoniumhydrat aussetzt, unter Abspaltung von Wasser und Alkohol Benzhydrazid und Amidoglycocoll entsteht.

$$C_6H_5CO.OCH_2CO_2C_2H_5 + 2N_2H_4.H_2O = C_6H_5CO.NHNH_2 + NH_2.NH.CH_2COOH + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Diese merkwürdige Reaction ergab die ersten Repräsentanten zweier bisher unbekannten Klassen von organischen Körpern, der primären Acidylhydrazide und der Hydrazinsäuren.

Nachdem sich durch spätere Untersuchungen ergeben hatte, dass prim. Acidylhydrazide ganz allgemein durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester entstehen, hätte man auch erwarten sollen, dass Benzoylglycolsäureester zunächst mit 1 Mol. Hydrazinhydrat Benzoylglycolhydrazid im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CO.OCH_2COOC_2H_5 + N_2H_4.H_2O = C_6H_5CO.OCH_2CO.NHNH_2 + C_2H_5.OH + H_2O$$

Benzoylglycolhydrazid

liefern würde. Letzteres zerfiele dann durch Einwirkung eines zweiten Moleküls der Base in Benzhydrazid und Glycolhydrazid:

---

[1]) Vergl. N. Schwan, Hydrazinhydrat und substituirte Glycolsäureester, Dissert. Kiel 1892. Druck von H. Fiencke.

[2]) Ber. 23, 3023.

$$C_6H_5CO.OCH_2CO.NH.NH_2 + N_2H_4.H_2O$$
Benzoylglycolhydrazid

$$= C_6H_5CO.NH.NH_2 + CH_2OH.CONH.NH_2 + H_2O.$$
Benzhydrazid Glycolhydrazid.

Der eine von uns hatte aber früher die Ansicht ausgesprochen, dass der zuletzt genannte Körper der Constitutionsformel $NH_2NH.CH_2COOH$ entspräche, dass also neben Benzhydrazid bei der Spaltung der Benzoylglycolsäureester Hydrazinessigsäure oder Amidoglycocoll entstünde.

Wir haben festgestellt, dass unsere hier oben aufgestellte Ansicht die richtige ist, und dass der genannte Körper das Hydrazid der Glycolsäure von der Formel $CH_2(OH)CONHNH_2$ repräsentirt.

In der Einwirkung von Alkoholen oder Säuren auf Diazoessigester[1]) hat der eine von uns bekanntlich eine Methode gefunden, um substituirte Glycolsäureester beliebiger Art herzustellen. Wir haben nach diesem Verfahren eine Reihe von solchen Körpern gewonnen, und zwar Hippurylglycolsäureester $C_6H_5CONHCH_2COOCH_2COOC_2H_5$, Oxalylglycolsäureester $\begin{matrix}CO.OCH_2COOR\\ |\\ CO.OCH_2COOR\end{matrix}$, Succinylglycolsäureester $\begin{matrix}CH_2CO.OCH_2COOR\\ |\\ CH_2CO.OCH_2COOR\end{matrix}$, Benzylglycolsäureester $C_6H_5CH_2.OCH_2COOC_2H_5$, und Glycolsäureester $CH_2(OH)CO_2C_2H_5$ selbst.

Die organischen Säuren wirken zum Theil schon in der Kälte explosionsartig auf Diazoessigester ein, namentlich Oxalsäure. Mit andern Säuren vollzieht sich die Reaction erst in der Hitze, dann aber ebenfalls sehr energisch.

Reines Wasser oder Alkohol wirken auf ganz reinen Diazoessigester nur ausserordentlich schwierig ein, sodass es hierbei nicht möglich war, gute Ausbeuten von Glycolestern zu erzielen.

Was die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf diese Ester anbelangt, so konnte die Reaction entweder ebenso verlaufen wie bei gewöhnlichen Estern, sodass also Glycolhydrazide ent-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 416.

stehen, in denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch eine Alkyl- oder Acidylgruppe substituirt ist, oder es konnten, da man die substituirten Glycolsäureester gleichsam als Doppelester auffassen kann, gleichzeitig 2 Mol. Hydrazin einwirken, indem das eine die esterificirte Carboxyl-, das andere die ätherificirte Hydroxylgruppe angriff.

Die Untersuchung hat ergeben, dass auf die Alkylglycolsäureester nur ein Mol. Hydrazinhydrat einwirkt unter Bildung von Alkylglycolhydrazid und Abspaltung von Alkohol, z. B. $(C_6H_5CH_2)OCH_2COOC_2H_5 + N_2H_4H_2O = C_2H_5OH +$
Benzyglycolester
$(C_6H_5CH_2)OCH_2CO.NH.NH_2$, (X)[1]) dass dagegen bei den
Benzylglycolhydrazid
Acidylglycolsäureestern stets zwei Mol. Hydrazinhydrat eingreifen. Man kann sich vorstellen, dass zuerst das entsprechende Acidylglycolhydrazid entsteht, welches unter dem Einfluss eines zweiten Moleküles Hydrazinhydrat in das betrefffende Acidylhydrazid und in Glycolhydrazid zerfällt. Mit demselben Rechte kann man aber annehmen, dass Hydrazinhydrat zuerst die substituirte Hydroxylgruppe angreift unter Abspaltung von Acidylhydrazid und Rückbildung von Glycolsäureester, z. B. entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5CO.OCH_2COOR + N_2H_4.H_2O$$
Benzoylglycolester
$$= C_6H_5CO.NH.NH_2 + HO.CH_2.COOR + H_2O,$$
Benzhydrazid Glycolester

und dass dann auf den Glycolsäureester das zweite Molekül Hydrazinhydrat einwirkt unter Bildung des bisher als Hydrazinessigsäure (Amidoglycocoll) angesprochenen Glycolhydrazids $CH_2.OH.CO.NH.NH_2$.

Für den Erfolg sind beide Auffassungen über den Verlauf der Reaction gleichgültig. (IX.)

Was die Constitution der sog. Hydrazinessigsäure anbetrifft, so spricht für die Auffassung derselben als Hydrazid der Glycolsäure, $CH_2(OH)CONHNH_2$, in erster Linie die Bildung aus Glycolsäureester. Hydrazinhydrat wirkt auf letzteren schon in der Kälte heftig ein; beim Eindunsten bleibt das

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 275.

Hydrazid in derben Krystallen zurück. Wendet man aber an Stelle der Glycolsäure alkylirte Glycolsäuren an, so müsste, falls der fragliche Körper als Hydrazinessigsäure angesprochen werden soll, unter Abspaltung von Alkohol ebenfalls Hydrazinessigsäure gebildet werden; statt dessen erhält man aber alkylirtes Glycolhydrazid.

Hätten wir es ferner mit einem Amidoglycocoll zu thun, so müsste sich dasselbe auch vor allen Dingen esterificiren lassen; dies gelingt jedoch nicht, da selbst beim Einleiten von Salzsäure in eine heisse alkoholische Lösung der sog. Hydrazinessigsäure stets nur das salzsaure Salz des unveränderten Hydrazids entsteht.

Für die Auffassung als Glycolsäurederivat spricht ferner der Umstand, dass es gelungen ist, durch Erhitzen des fraglichen Körpers auf 170°—175° ein Anhydrid von ausgesprochenem basischen Charakter darzustellen. Die Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung, und besonders die Analyse des salzsauren Salzes haben erwiesen, dass hierbei 2 Mol. Glycolhydrazid unter Austritt von Wasser zusammengetreten sind. Die Verbindung stellt also das Anhydrid des Glycolhydrazids dar; die Bildung entspricht vollkommen der Entstehung von Glycolid aus Glycolsäure und ihren Salzen. Da ferner dieses Anhydrid sich weder mit Benzaldehyd condensirt, noch mit Quecksilberoxyd in Wechselwirkung tritt, so kann man annehmen, dass in ihm keine Amidogruppen mehr vorhanden sind. Dem Körper kommt deshalb sehr wahrscheinlich die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH . NH . CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO . NH . NH . CH_2 \end{array}$$

zu, und man kann ihn daher als Hydraziglycolid bezeichnen.

Schliesslich zwingt uns auch die ausserordentliche Unbeständigkeit des sog. Amidoglycocolls in wässriger Lösung gegen verdünnte Mineralsäuren, welche sofort, unter Bildung des betreffenden Hydrazinsalzes, Glycolsäure abspalten, zu der Annahme, die Verbindung als Glycolhydrazid aufzufassen; denn wäre in ihr der Stickstoff unmittelbar mit dem Methylkohlenstoffatom verbunden, wie z. B. im Glycocoll, so müsste auch dieser Körper, ebenso wie jenes und ähnliche Verbindungen gegen Säuren beständig sein.

Substituirte Glycolsäureester aus Diazoessigester.

I. Glycolsäureester, $CH_2(OH)CO_2C_2H_5$.

Reines Wasser kann man mit Diazoessigester nicht in Reaction bringen, wenn man dieselbe nicht durch Zusatz einer Spur Säure einleitet.

Trägt man Diazoessigester in viel verdünnte Schwefelsäure 1:100 ein, so erhält man statt Glycolsäureester nur Glycolsäure.

Bringt man dagegen zu 30 Grm. Diazoessigsäureäthylester in 100 Grm. Aether die berechnete Menge Wasser und giebt zwei Tropfen Schwefelsäure 1:5 unter starkem Umschwenken zu, so beginnt eine sehr regelmässige Stickstoffentwicklung. Sobald dieselbe nachlässt, werden nach und nach 4 Grm. Wasser und 14 Tropfen Schwefelsäure 1:5 zugefügt. Durch Zusatz einer genügenden Menge Chlorcalcium wird das Wasser abgeschieden und die ätherische Lösung im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute würde befriedigend sein, wenn nicht bei wiederholtem Fractioniren selbst unter stark vermindertem Druck ein grosser Theil des Glycolsäureesters in Glycolid und Alkohol zerfiele.

II. Phenylglycolsäureester, $C_6H_5O.CH_2CO_2C_2H_5$.

26 Grm. Phenol und 40 Grm. Diazoessigäther wirken in kleinen Portionen in Reagensgläsern auf freier Flamme erhitzt, energisch auf einander ein, während auf dem Wasserbade keine Reaction eintritt. Destillirt man das Produkt im Vacuum, so geht von 180°—245° etwa die Hälfte über; der Rückstand bildet eine schwarze Schmiere. Trotz sorgfältigen Fractionirens liess sich kein einheitliches Produkt isoliren.

III. Benzylglycolsäureester, $C_6H_5CH_2.O.CH_2CO_2C_2H_5$.

Je 5 Grm. Diazoessigester und 4,75 Grm. Benzylalkohol wurden bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung vorsichtig erhitzt, und das erhaltene rothbraune Oel im Vacuum bei 12 Mm. Druck destillirt. Bei 153°—154° geht der gebildete Benzylglycolsäureester über. Aus 44 Grm. Diazoessigester

und 36 Grm. Benzylalkohol wurden nur 10 Grm. Ester erhalten. Derselbe ist eine wasserhelle Flüssigkeit, färbt sich jedoch bei längerem Stehen gelb.

0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4676 Grm. CO_2 und 0,1274 Grm. H_2O; entsprechend 0,1275 Grm. C und 0,0130 Grm. H.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:			Gefunden:
C_{11}	132	68,04 C	68,12 % C
H_{14}	14	7,22 H	7,56 „ H
O_3	48	24,74 O	24,32 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

IV. Aethylglycolsäureester, $C_2H_5OCH_2CO_2C_2H_5$.

Roher Diazoessigester kann, wie der eine von uns[1]) bereits früher gezeigt hat, auf absoluten Alkohol energisch unter Bildung von Aethylglycolsäureester einwirken. Die ganz reinen Componenten lassen sich dagegen so schwierig miteinander in Reaction bringen — selbst bei 100° im Rohre noch nicht —, dass es unzweckmässig erscheint, Aethylglycolsäureester aus Diazoessigester darzustellen.

V. Benzoylglycolsäureester, $C_6H_5CO.O.CH_2CO_2C_2H_5$.

Die Darstellung des Körpers aus Diazoessigester ist schon füher beschrieben worden.[2])

50 Grm. diazoessigsaures Aethyl gaben 72 Grm. im Vacuum gereinigten Benzoylglycolsäureester.

VI. Hippurglycolsäureester, $C_6H_5CONH.CH_2CO.O.CH_2COOC_2H_5$.[3])

In je 2,5 Grm. Diazoessigester werden nach und nach 3,92 Grm. Hippursäure (berechnete Menge) unter schwachem Erwärmen eingetragen. Man wartet mit dem weiteren Eintragen stets, bis die vorhergehende Menge in dem Ester gelöst ist, da sonst die Reaction zu heftig und die ganze Masse aus dem Reagensrohre geschleudert wird. Aus demselben Grunde ist es zweckmässig, bei beginnender Gasentwicklung mit dem

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 424. [2]) Das. S. 427. [3]) Daselbst.

Erhitzen einige Zeit aufzuhören, resp. die Reagensröhren in stets bereit zu haltendem Eiswasser zu kühlen.

Ist alle Säure eingetragen, so erwärmt man noch bis zur vollständigen Lösung, wobei sich das Produkt stets kastanienroth färbt.

Längeres Erhitzen bis zum Aufhören der Gasentwicklung hat auf die Ausbeute keinen Einfluss, ebenso wenig ein Ueberschuss eines der beiden Reagentien.

Die rothe Flüssigkeit wird nun in Aether aufgenommen und zur Entfernung der stets noch vorhandenen freien Hippursäure mit Sodalösung gewaschen. Der ätherische Auszug wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether zum grossen Theil abgedampft und die conc. Lösung in eine Kältemischung gestellt, wobei sich der Hippurylglycolsäureester in schwach gelb gefärbten Krystallen ausscheidet, die zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden.

In der Erwartung, aus diesem Ester die freie Hippurylglycolsäure darstellen zu können, wurden 8,15 Grm. desselben mit so viel absolutem Alkohol übergossen, dass die Masse davon bedeckt war; hierzu wurde die berechnete Menge Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Nach wenigen Augenblicken löste sich alles unter schwacher Erwärmung zu einer goldgelben, vollständig klaren Flüssigkeit auf. Dieselbe reagirte noch alkalisch und wurde deshalb über Nacht in einem mit Kaliröhrchen verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Hierbei schieden sich einige sternförmig gruppirte Krystallbüschel aus. Ohne dieselben einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, wurde der ganze Kolbeninhalt im Vacuum und ohne Anwendung von Wärme zur Trockne eingedampft. Es blieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die sich fettig anfühlte. Diese wurde mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess nach dem Verdampfen im Vacuum nicht Hippurylglycolsäureester, sondern Hippursäureester. Ebenso erwies sich die beim Ausziehen mit Aether zurückbleibende Krystallmasse als hippursaures Natron.

Die Analyse des so erhaltenen Hippursäureesters gab folgende Zahlen.

0,1400 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3256 Grm. CO_2 und 0,0804 Grm. H_2O; entsprechend 0,0888 Grm. C und 0,00893 Grm. H.

0,1277 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 767 Mm. 7,4 Ccm. N; entsprechend 0,008827 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N$:			Gefunden:
C_{11}	132	63,76 C	63,43 % C
H_{13}	13	6,28 H	6,38 „ H
O_5	48	23,20 O	23,28 „ O
N_2	14	6,76 N	6,91 „ N
M	207	100,00	100,00 %.

Durch Essigsäure wird Hippurylglycolsäureester selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verseift.

In conc. Salzsäure löst er sich dagegen schon in der Kälte leicht unter Zersetzung auf, und nach einiger Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einem Krystallbrei von Hippursäureester.

Es scheint also, dass die Hippurylglycolsäure in freiem Zustande sehr unbeständig ist. Es erklärt sich auch hieraus, weshalb der eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippurylamidoessigsäure keine Hippurylglycolsäure erhalten hat.[1])

VII. Oxalylglycolsäureäthylester,

$$\begin{matrix} CO.OCH_2CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CO.OCH_2CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$$

Darstellung. In einem Reagensrohr werden in 8 Grm. Diazoessigester 3,15 Grm. entwässerte Oxalsäure in ganz kleinen Antheilen bei Zimmertemperatur eingetragen. Jedesmal beginnt stürmische Stickstoffentwicklung, wobei sich der Diazoessigester je nach der eingetragenen Menge mehr oder weniger stark erwärmt. Trägt man zuviel Oxalsäure auf einmal ein, so übersteigt die Temperatur den Siedepunkt des Diazoessigäthers, der dann in weissen Nebeln, welche sich leicht entzünden, entweicht. So oft die Temperatur merklich steigt, bringt man das Reagensrohr schnell in Eiswasser. Nachdem alle Oxalsäure eingetragen ist, werden noch etwa 2—4 Grm. Diazoessigäther allmählich zugegeben, wobei jedesmal wieder stürmische Gasentwicklung eintritt. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur sich kein Gas mehr entwickelt, wird das Rohr über freier Flamme noch bis zur vollständig klaren Lösung

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 196.

des Produktes erwärmt und sich dann selbst überlassen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer farblosen Krystallmasse. Dieselbe wird abgesaugt und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Diazoessigesters mit Aether ausgewaschen. Die Krystalle werden pulverisirt, mit viel Aether übergossen und im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die ätherische, noch sauer reagirende Flüssigkeit wird mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bis auf ein kleines Volumen verdunstet. Oxalylglycolsäureester scheidet sich als weisses Krystallmehl aus.

Aus 16 Grm. Oxalsäure und 40, resp. 60 Grm. Diazoessigäther wurden so nach einmaligem Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Aether 50 Grm. Oxalylglycolsäureester erhalten; die Theorie erfordert 56 Grm.

Oxalglycolsäureäthylester krystallisirt aus Aether und Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 58° schmelzen, jedoch schon bei 54° erweichen. Er ist schwer löslich in kaltem Aether, etwas leichter in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3910 Grm. CO_2 und 0,1140 Grm. H_2O; entsprechend 0,10663 Grm. C und 0,01266 Grm. H.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$:			Gefunden:
C_{10}	120	45,80 C	45,47 % C
H_{14}	14	5,34 H	5,40 „ H
O_8	128	48,86 O	49,13 „ O
M	262	100,00	100,00 %.

VIII. Succinylglycolsäureester,

$$\begin{matrix} CH_2CO.OCH_2CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO.OCH_2CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$$

Succinylglycolsäureester wird in derselben Weise dargestellt, jedoch muss man hier von Anfang an erhitzen, da die Reaction in der Kälte sehr langsam vor sich geht.

Aus 54 Grm. Diazoessigester und 28 Grm. Bernsteinsäure wurden 29 Grm. Ester erhalten.

Succinylglycolsäureäthylester bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 72,5°, ist in heissem Aether und Alkohol leicht löslich und krystallisirt hieraus in langen Nadeln oder in Blättchen.

0,1902 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3446 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O; entsprechend 0,09445 Grm. C und 0,01216 Grm. H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_8$:			Gefunden:
C_{12}	144	49,65 C	49,66 % C
H_{18}	18	6,21 H	6,39 „ H
O_8	128	44,14 O	43,95 „ O
M	290	100,00	100,00 %.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die substituirten Glycolsäureester.

Hippurylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

Zu 5,3 Grm. Hippurylglycolsäureester wurden 2 Grm. Hydrazinhydrat gegeben, wobei sehr starke Erwärmung eintrat. Das Gemisch erstarrte zu einem fast farblosen Krystallbrei. Derselbe wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich zuerst Hippurhydrazid, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$, aus, welches sich identisch erwies mit dem von Curtius[1]) aus Hippursäureester und Hydrazinhydrat erhaltenen Körper.

0,1677 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3450 Grm. CO_2 und 0,0886 Grm. H_2O; entsprechend 0,09409 Grm. C und 0,00984 Grm. H.

0,0812 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 758 Mm. 15,7 Ccm. N; entsprechend 0,0180 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$:			Gefunden:
C_9	108	55,96 C	56,10 % C
H_{11}	11	5,69 H	5,87 „ H
N_3	42	21,76 N	22,15 „ N
O_2	32	16,59 O	15,88 „ O
M	193	100,00	100,00 %.

Durch Schütteln von Hippurhydrazid mit Benzaldehyd in wässriger Lösung wurde das bei 182° schmelzende Benzalhippurhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N:CHC_6H_5$[2]), und mittelst Natriumnitrit und Eisessig Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$[3]) gewonnen.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hippurylglycolsäureester verläuft demnach im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurglycolsäureester}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.OCH_2CO.OC_2H_5} + 2N_2H_4.H_2O$$

$$= \underset{\text{Hippurhydrazid}}{C_6H_5CO.NH.CH_2CO.NHNH_2} + \underset{\text{Glycolhydrazid}}{HO.CH_2CO.NH.NH_2}$$

$$+ 2H_2O + C_2H_5.OH.$$

[1]) Ber. 23, 3025. [2]) Das. [3]) Das.

Das andererseits entstehende Glycolhydrazid bleibt in dem verdünnten Alkohol gelöst und beim Eindampfen des letzteren als schmierige Masse zurück. Dasselbe wird zur Reinigung zuerst aus einem Gemenge von Benzol und absolutem Alkohol, und wenn es einigermaassen farblos geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Oxalylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

5,35 Grm. Oxalylglycolsäureester werden mit 4,5 Grm. Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt, wobei unter sehr starker Erwärmung eine äusserst stürmische Reaction eintritt, sodass zur Milderung derselben etwas Alkohol zu dem Ester hinzugefügt werden muss. Nachdem das Hydrazinhydrat eingetragen ist, entsteht eine weisse, äusserst voluminöse Masse, welche sich auch beim Kochen mit Alkohol nicht auflöst. Dieselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfiel. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in schönen Krystallen fast vollständig wieder ab. Dieselben sind unlöslich in Aether, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Chloroform und werden am besten aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 235° unter Zersetzung.

Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Schöfer und Schwan[1]) aus Oxalester und Hydrazinhydrat gewonnenen Oxalhydrazid, $\begin{matrix}CO.NHNH_2\\|\\CO.NHNH_2\end{matrix}$, überein. Der Process vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}CO.OCH_2COOR\\|\\CO.OCH_2COOR\\\text{Oxalglycolester}\end{matrix} + 4N_2H_4.H_2O = \begin{matrix}CO.NH.NH_2\\|\\CO.NH.NH_2\\\text{Oxalhydrazid}\end{matrix} + \underset{\text{Glycolhydrazid.}}{2CH_3.OHCO.NH.NH_2} + 4H_2O + 2C_2H_5OH.$$

Die vollständig farblose Mutterlauge schied nach einiger Zeit noch sehr geringe Mengen Oxalhydrazid ab. Letztere wurden abfiltrirt, die Lauge auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gestellt.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 194.

Dieselbe erstarrte zu schönen, farblosen Krystallen von Glycolhydrazid.

Da die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Oxalylester fast quantitativ verläuft, so besitzen wir in dieser Reaction die beste Darstellungsweise des Glycolhydrazids.

Succinylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

Es ist zweckmässig den Ester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat 6 Stunden lang im Rohr auf dem Wasserbade zu erhitzen, wobei man eine fast quantitative Ausbeute erzielt, während nach dem zur Darstellung des Oxalylglycolesters beschriebenen Verfahren der grösste Theil verschmiert. Beim Erhitzen im Rohr erstarrt der Inhalt zu einer schneeweissen Krystallmasse.

Im übrigen wird ganz wie beschrieben verfahren, einerseits Succinhydrazid, $\begin{matrix}CH_2CONH.NH_2\\ |\\ CH_2CONH.NH_2\end{matrix}$, andererseits Glycolhydrazid isolirt.

Die Reaction vollzieht sich daher im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Succinylglycolester}}{\begin{matrix}CH_2CO.OCH_2CO_2C_2H_5\\ |\\ CH_2CO.OCH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}} + 4N_2H_4.H_2O = \underset{\text{Succinhydrazid}}{\begin{matrix}CH_2CONHNH_2\\ |\\ CH_2CONHNH_2\end{matrix}}$$

$$+ \underset{\text{Glycolhydrazid.}}{2CH_2(OH)CONHNH_2} + 6H_2O + 2C_2H_5OH.$$

Das erhaltene Succinhydrazid entsprach in seinen Eigenschaften ganz dem von Schöfer und Schwan[1]) aus Bernsteinester dargestellten Produkt. Wir haben ausserdem die Benzaldehydcondensationsprodukte sowohl vom Oxalhydrazid wie vom Succinhydrazid hergestellt und ihre Identität mit den auf dem andern Wege erhaltenen Produkten nachgewiesen. Unsere Analysen finden sich in der Arbeit von Schöfer und Schwan[2]) aufgeführt.

Benzylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

10,5 Grm. Benzylglycolsäureester wurden mit 5,4 Grm. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 120° erhitzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 190. [2]) Das. S. 191 u. 195.

Die erhaltene homogen gewordene Flüssigkeit wurde mit einem grossen Ueberschuss Aether versetzt, wobei sich der grösste Theil löste, während eine schmierige, noch hydrazinhaltige Masse ausgefällt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen ein klares, in einer Kältemischung erstarrendes Oel. Da dasselbe jedoch selbst im Vacuum sich nicht unzersetzt destilliren liess, so musste von einer Reindarstellung Abstand genommen werden.

Das erhaltene Oel ist Benzylglycolhydrazid, $C_6H_5CH_2 . O . CH_2CONHNH_2$. Denn beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung liefert es ein Produkt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, das in weissen Blättchen krystallisirende Benzalbenzylglycolhydrazin, $C_6H_5CH_2 . O . CH_2CO . NH . N : CHC_6H_5$, repräsentirt.

0,1140 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2972 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O; entsprechend 0,081055 Grm. C und 0,0071 Grm. H.

0,0998 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 742 Mm. 9 Ccm. N; entsprechend 0,01047 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:				Gefunden:
C_{16}	192	71,64	C	71,10 % C
H_{16}	16	5,97	H	6,23 „ H
N_2	28	10,44	N	10,49 „ N
O_2	32	11,95	O	12,18 „ O
M	268	100,00		100,00 %.

Benzalbenzylglycolhydrazin schmilzt bei 95°. Es ist in heissem Wasser kaum löslich, leicht löslich dagegen in heissem, absolutem Alkohol, aus welchem es am besten umkrystallisirt wird.

Glycolhydrazid, $CH_2OHCONHNH_2$.

Zu den von dem einen von uns[1]) unter Amidoglycocoll beschriebenen Eigenschaften des Glycolhydrazids haben wir nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Die beste Darstellungsmethode ist bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalylglycolsäureester, welch letzterer ebenfalls leicht zu gewinnen ist, beschrieben worden.

Dem Glycolhydrazid kommt, wie nachfolgende mit dem Beckmann'schen Apparate durch Erniedrigung des Gefrier-

[1]) Ber. 23, 3029.

punktes einer wässrigen Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab, die einfache Forme $CH_2.OHCO.NHNH_2$ zu.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 17,618 Grm. Wasser durch aufgelöstes Glycolhydrazid.

A = angewandte Substanz,
E = Gefrierpunkt des Wassers,
E′ = Gefrierpunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression,
D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Wasser berechnete Depression,
M = Molekulargewicht.

A	E	E′	C	D	M
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,5201	5,42	4,78	0,64	0,2168	87,6
0,5201	5,42	4,775	0,645	0,2185	86,9
0,5201	5,52	4,775	0,645	0,2185	86,9
0,9097	5,42	4,42	1,00	0,1937	98,0
0,9097	5,42	4,42	1,00	0,1937	98,0.

Berechnet M = 90.

Spaltung des Glycolhydrazids in saurer Lösung.

In wässriger Lösung wird Glycolhydrazid durch Salzsäure schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glycolsäure gespalten. Nachdem ersteres durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin ausgefällt war, wurde die Glycolsäure durch Digeriren mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd in das Kupfersalz übergeführt. Nachdem das überschüssige Kupferhydroxyd abfiltrirt war, wurde das Filtrat eingedampft, wobei sich wasserfreies glycolsaures Kupfer abschied.

0,1610 Grm. gaben beim Glühen 0,0590 Grm. CuO, entsprechend 0,0471 Grm. Cu.

0,2212 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1821 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O; entsprechend 0,0496 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

	Berechnet für $C_4H_6O_6Cu$:			Gefunden:
C_4	48	22,49	C	22,42 % C
H_6	6	2,81	H	3,12 „ H
Cu	63,4	29,71	Cu	29,22 „ Cu
O_6	96	44,99	O	45,24 „ O
M	213,4	100,00		100,00 %.

Salzsaures Glycolhydrazid, $CH_2OHCONHNH_2$, $2HCl$.[1]) (VI.)

Leitet man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Glycolhydrazid, so fällt sofort ein Salz von der Zusammensetzung: $CH_2.(OH).CO.NH.NH_2, 2HCl$ aus. Kleine weisse Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp. 145°—160°.

0,3196 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ in saurer Lösung gefällt, 0,5660 Grm. AgCl; entsprechend 0,14002 Grm. Cl.

	Berechnet für $CH_2.OHCO.NH.NH_2.2HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	43,6 Cl	43,8 % Cl.

Glycolhydrazidnatriumalkolat, $CH_2(OH).CO.NH.NH_2 + C_2H_5ONa$.

Glycolhydrazid und Natriumalkoholat addiren sich in alkolisch-ätherischer Lösung unter Bildung eines weissen Natriumsalzes, das ausserordentlich unbeständig ist und an der Luft zerfliesst.

0,3674 Grm. gaben beim Glühen 0,1207 Grm. Na_2CO_3; entsprechend 0,0262 Grm. Na.

	Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_2Na$:		Gefunden:
Na	23	14,5 Na	14,2 % Na.

Verbindungen des Glycolhydrazids mit Aldehyden und Ketokörpern.

Benzalglycolylhydrazin[2]), $CH_2.OH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$,

entsteht beim Schütteln von Glycolhydrazid und Benzaldehyd in wässriger Lösung.

0,1316 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2933 Grm. CO_2 und 0,0694 Grm. H_2O; entsprechend 0,0799 Grm. C und 0,0071 Grm. H.

0,1105 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 755 Mm. 15 Ccm. N; entsprechend 0,017767 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C_9	108	60,68 C	60,78 % C
H_{10}	10	5,62 H	5,85 „ H
N_2	28	15,73 N	16,07 „ N
O_2	32	17,97 O	17,30 „ O
M	178	100,00	100,00 %.

[1]) In wässriger Lösung konnte nur das Salz $CH_2(OH)CONH.NH_2$, HCl gewonnen werden. Curtius.

[2]) Ber. 23, 3013.

o-Oxybenzalglycolylhydrazin,

$CH_2.(OH)CO.NH.N:CH.C_6H_4(OH)$,

entsteht analog der Benzalverbindung und bildet aus Alkohol umkrystallisirt weissgelbe, filzartige Nadeln vom Schmelzp. 220°—221°.

0,1183 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2424 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O; entsprechend 0,06610 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1003 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 756 Mm. 12,2 Ccm. N; entsprechend 0,01447 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
C_9	108	55,67 C	55,88 % C
H_{10}	10	5,15 H	5,26 „ H
N_2	28	14,43 N	14,42 „ N
O_3	48	24,75 O	24,44 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

p-Oxybenzalglycolylhydrazin,

$CH_2(OH)NHN:CHC_6H_4(OH)$,

wird ebenso dargestellt und krystallisirt aus Wasser in goldgelben, aus absolutem Alkohol in fleischfarbigen, aus verdünntem Alkohol in weissgelben Nadeln vom Schmelzp. 215°—216°.

0,1161 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 759 Mm. und 10,5° 14,1 Ccm. N; entsprechend 0,01682 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
N_2	28	14,43	14,49 % N.

Acetophenonglycolylhydrazin,

$CH_2(OH).CO.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$,

bildet sich beim Erhitzen von Acetophenon mit Glycolhydrazid auf 130°. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich Zersetzungsprodukte. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung aus, welche aus Alkohol in weissgelben Krystallen sich abscheidet.

0,0994 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 12° und 760 Mm.; entsprechend 0,01448 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	14,58	14,57 % N.

Glycolhydrazinacetessigester,

$$\begin{array}{l} CH_3C:N.NH.CO.CH_2OH \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

Erhitzt man gleiche Moleküle Acetessigester und Glycolhydrazid bis zur Lösung des letzteren, so scheidet sich beim Erkalten das Produkt krystallinisch aus. Dasselbe hat einen bittersüssen Geschmack, ist leicht löslich und wird aus absolutem Alkohol, Benzol oder sehr viel Aether umkrystallisirt. Schmelzp. 112°.

0,063 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1104 Grm. CO_2 und 0,0391 Grm. H_2O; entsprechend 0,0301 Grm. C und 0,00434 Grm. H.

0,1024 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,3 Ccm. N bei 13,5° und 758,5 Mm.; entsprechend 0,01447 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C_8	96	47,52 C	47,79 % C
H_{14}	14	6,93 H	6,89 „ H
N_2	28	13,86 N	14,13 „ N
O_4	64	31,69 O	31,19 „ O
M	202	100,00	100,00 %.

Glycolhydrazid-Anhydrid (Hydraziglycolid),

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.NHCO \\ | \qquad\qquad | \\ CO.NH.NH.CH_2 \end{array} \qquad \text{(IXa.)}$$

Erhitzt man Glycolhydrazid etwa 10 Stunden lang im Oelbade auf 170°—175°, so entweicht Wasser und etwas Ammoniak. Das zurückbleibende Produkt erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus 90procentigem Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann.

Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak wurde quantitativ bestimmt. Erhitzt man nämlich Glycolhydrazid nur einige Grade über 175°, so verharzt der grösste Theil, und die Ammoniakbildung, welche, wie aus zwei Versuchen hervorgeht, nur secundär ist, wird bedeutend stärker.

Bei Versuch I, bei welchem die Temperatur 175° nicht überstieg, wurden aus 10 Grm. Glycolhydrazid 0,2257 Grm. Pt, entsprechend 0,039 Grm. NH_3, erhalten; bei Versuch II, bei welchem die Temperatur bis 185° stieg, wurden 0,8064 Grm. Pt, entsprechend 0,138 Grm. NH_3, erhalten.

Glycolhydrazidanhydrid bildet feine Nadeln oder Blättchen, vom Schmelzp. 205°—206°. Dieselben sind in Wasser von etwa 20° noch sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Wasser von 0°; leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, erleidet es stürmische, spontane Gasentwicklung. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Hydraziglycolid verhält sich wie eine Base; es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren; es ist ferner löslich in Natronlauge, unlöslich jedoch in Soda, verhältnissmässig schwer löslich in heissem Eisessig. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten wieder aus.

Hydraziglycolid ist beim Kochen mit Alkalien und verdünnten Säuren beständig, conc. Schwefelsäure zersetzt es. Mit Sublimat oder Silberlösung entsteht in wässriger Lösung keine Fällung; auch beim Kochen mit neutraler Silberlösung tritt keine Veränderung ein. Die wässrige Lösung wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd nicht verändert. Benzaldehyd giebt kein Condensationsprodukt.

Wie aus der Bestimmung des Molekulargewichts und der Analyse des salzsauren Salzes hervorgeht, kommt dem Anhydrid die doppelte Molekulargrösse der einfachsten Zusammensetzung zu.

0,1829 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2236 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O; entsprechend 0,06098 Grm. C und 0,010122 Grm. H.

0,1072 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,5 Ccm. N bei 10,5° und 748 Mm.; entsprechend 0,04174 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_8N_4O_2$:		Gefunden:
C_4	48	33,33 C	33,34 % C
H_8	8	5,55 H	5,53 „ H
N_4	56	38,88 N	38,94 „ N
O_2	32	22,24 O	22,19 „ O
M	144	100,00	100,00 %.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 18,81 Grm. Wasser durch aufgelöstes Hydraziglycolid.

A = angewandte Substanz,
E = Gefrierpunkt des Wassers,
E′ = Gefrierpunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression,
D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Wasser berechnete Depression,
M = Molekulargewicht.

A	E	E'	C	D	M
0,2481	2,50	2,31	0,19	0,1440	130
0,2481	2,50	2,32	0,18	0,1364	139.

Berechnet M = 144.

Salzsaures Hydraziglycolid,

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH . NH . CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO . NH . NH . CH_2 \end{array} . H_2O . HCl,$$

scheidet sich beim Verdunsten einer salzsauren Lösung von Hydraziglycolid in grossen, derben Krystallen aus, die bei 40° bis 42° schmelzen und sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen.

Beim Erhitzen im Reagensrohr entweicht Salzsäuregas und Wasserdampf.

0,5830 Grm. gaben, mit Silberlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,4140 Grm. AgCl; entsprechend 0,10241 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_{10}N_4O_3 . HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	17,88	17,56 % Cl.

Kiel, im März 1892.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

VI. Abhandlung.

28. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleïnsäureanhydrid;

von

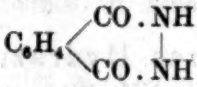
H. A. Foersterling.[1])

Lässt man Hydrazinhydrat auf Phtalsäureanhydrid wirken, so entsteht nach der Gleichung: (Ia.)

$$\underset{\text{Phtalsäureanhydrid}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O} + N_2H_4 , H_2O = \underset{\text{Phtalhydrazid}}{C_6H_4(CO)_2N_2H_2} + 2H_2O ,$$

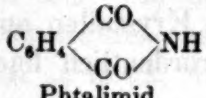
[1]) Vergl. H. A. Foersterling, „Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren", Dissert. Kiel 1894. Druck von Schmidt und Klaunig.

indem gleiche Moleküle der Verbindungen auf einander reagiren, ein Körper, der Phtalhydrazid genannt werden soll[1]), welchem aus nachstehenden Gründen die Formel:

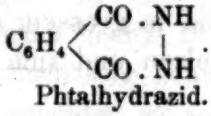


zuzuertheilen ist.

Phtalhydrazid zeigt den Charakter einer starken Säure; es steht in naher Beziehung zum Phtalimid.

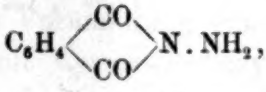


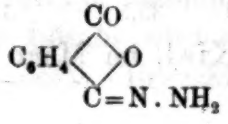
Phtalimid

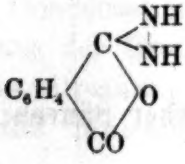


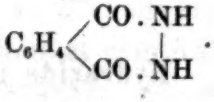
Phtalhydrazid.

Phtalhydrazid ist ein äusserst beständiger Körper, welcher unter Hydrazinbildung nicht mehr gespalten werden kann. Dies ist entscheidend für die Constitution der Verbindung. Dieselbe kann a priori in folgenden vier Formeln ihren Ausdruck finden.

1. 

2. 

3. 

4. 

Die Körper von der Constitution 1 oder 2 mussten beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspalten und beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung Condensationsprodukte geben. Beides ist aber beim Phtalhydrazid nicht der Fall.

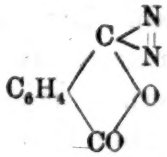
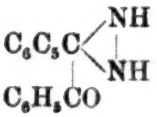
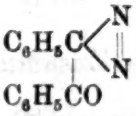
Ein Körper von der Constitution 1 oder 2 ist aber ebenfalls im hiesigen Laboratorium von v. Rothenburg aus Phtalimid und Hydrazinhydrat dargestellt und als n-Amidophtalimid beschrieben worden.[2]) Er zeigt alle Eigenschaften eines unsymm. secund. Säurehydrazins mit dem Rest $(N—NH_2)''$. (Ia.)

---

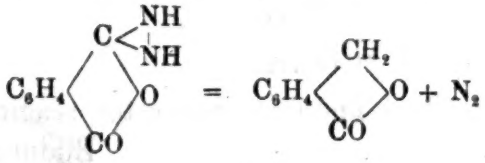
[1]) Der Name „Phtalhydrazid" gehört eigentlich den 3 Hydraziden von der Formel $C_6H_4(CONHNH_2)_2$ an. Die o-Verbindung von dieser Zusammensntzung existirt aber nicht. Curtius.

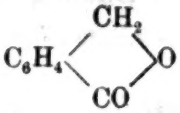
[2]) Ber. 27, 691.

Im Sinne der 3. Constitutionsformel wäre ein Carbonylsauerstoffatom durch die Hydrazigruppe (NH . NH)″ substituirt.

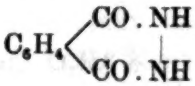
Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd müsste man aus einer solchen Hydraziverbindung[1]) einen Azokörper  erhalten, wie aus Benzoylphenylhydrazimethylen:  Benzoylphenylazomethylen  hervorgeht.[2])

Ferner müsste eine solche Verbindung beim Erhitzen Stickstoff abspalten und nach der Gleichung:

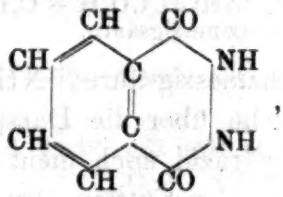


in Phtalid  übergehen, wie aus Hydraziisatin Oxindol[3]) oder aus Benzoylphenylhydrazimethylen Desoxybenzoïn[4]) entstehen.

Somit bleibt für das Phtalhydrazid nur die vierte Constitutionsformel:

 übrig.

Es ist dies ein zweigliedriges Ringsystem;



und man durfte erwarten, dass ein Körper von dieser Constitution einen sehr beständigen Charakter besitze.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 96. [2]) Das. S. 171. [3]) Das. S. 187. [4]) Das. S. 171.

Weder in der Kälte, noch durch anhaltendes Kochen mit conc. Schwefelsäure, Eisessig, oder alkoholischem Kali spaltet Phtalhydrazid Diammoniumsalze, resp. Hydrazinhydrat ab. Nur durch Behandeln mit conc. Salzsäure in geschlossenem Rohre, oder durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure erhält man Phtalsäure. Phtalhydrazid lässt sich unzersetzt sublimiren.

Phtalhydrazid verhält sich Basen gegenüber wie eine starke einbasische Säure, während man die Function einer zweibasischen Säure erwarten sollte. Die gut charakterisirten Salze zeigen die allgemeine Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONR\end{cases}$. Dem Phtalimidkalium, $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NK$, entspricht Phtalhydrazidkalium, $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONK\end{cases}$.

Phtalhydrazidkali und Chloressigester reagiren wie Phtalimidkalium und Chloressigester unter Bildnng von Phtalhydrazidessigester:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.NCH_2CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Versucht man Phtalhydrazidessigester aber zu spalten, so bilden sich regelmässig Phtalhydrazi und Essigsäure zurück. Es entsteht leider nicht die nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phtalhydrazinessigester}}{C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.N.CH_2CO_2C_2H_5\end{cases}} + 3H_2O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} + \underset{\text{Hydrazinessigsäure,}}{NH_2.NHCH_2CO_2H} + C_2H_5OH,$$

zu erwartende Hydrazinessigsäure, $NH_2.NH.CH_2.COOH$. Doch sind die Versuche über die Darstellung der Hydrazinessigsäure aus Phtalhydrazid noch nicht ganz abgeschlossen.

Der angegebenen Constitution des Phtalhydrazids entspricht auch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Es treten zwei Acetyle ein, so dass ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}CO.N.CO.CH_3\\CO.N.CO.CH_3\end{cases}$ entsteht.

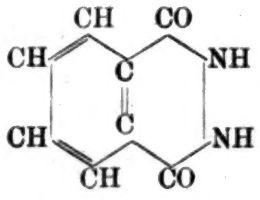
Man kann Phtalhydrazid mit Bittermandelöl kochen, ohne dass ein Condensationsprodukt entsteht.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid entstehen vornehmlich 2 Acidylhydrazide, das (n)-Amidomaleïnimid, $\begin{matrix}CH—CO\\ \|\\ CH—CO\end{matrix}\!>\!N.NH_2$ oder $\begin{matrix}CH.C:N.NH_2\\ \|\\ CH.CO\end{matrix}\!>\!O$,

welches dem (n)-Amidophtalimid[1]) $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C:N.NH_2\\ CO\end{matrix}\!>\!O$ entspricht,

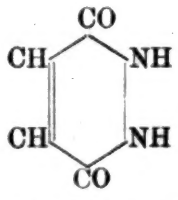
und das Maleïnhydrazid: $\begin{matrix}CH.CONH\\ \|\\ CH.CONH\end{matrix}$.

Letzteres entspricht in seiner Constitution dem Phtalhydrazid.



Phtalhydrazid

und



Maleïnhydrazid.

Maleïnhydrazid bildet einen sechsgliederigen, beständigen Ring; es spaltet beim Kochen mit Säuren kein Hydrazinsalz mehr ab, reducirt nicht mehr und zeigt den Charakter einer Säure.

(n)-Amidomaleïnimid stellt dagegen einen ziemlich unbeständigen Körper dar. Da Benzaldehyd beim Schütteln in wässriger Lösung die Hydrazingruppe aus der Verbindung verdrängt, besitzt Amidomaleïnimid wahrscheinlich die unsymmetrische Constitution, welche durch die Formel $C_2H_2\!<\!\begin{matrix}C:N.NH_2\\ CO\end{matrix}\!>\!O$ ausgedrückt wird. Es giebt ein gut krystallisirendes Acetylderivat von der Formel: $C_2H_2\!<\!\begin{matrix}C:N.NHCOCH_3\\ CO\end{matrix}\!>\!O$ des Acetylamidomaleïnimid.

[1]) Ber. 27, 691.

Ausserdem habe ich auch maleïnsaures und fumarsaures Hydrazin $C_2H_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, N_2H_4 dargestellt.

Maleïnsaures Hydrazin geht, wie schon beschrieben worden ist, beim Kochen mit Aceton glatt in maleïnsaures Trimethylpyrazolin über.[1])

Die Hydrazinsalze der Fumarsäure und Maleïnsäure krystallisiren mit schwankendem Wassergehalt.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.

Phtalhydrazid, $C_6H_4\begin{matrix}CONH\\CONH\end{matrix}$.

Löst man 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in Alkohol und fügt dazu 1 Mol. Hydrazinhydrat, so scheidet sich sofort ein farbloses, feinkörniges, krystallinisches Pulver aus, das ein Gemenge mehrerer Körper darstellt. Um dieses Gemenge in einen einheitlichen Körper überzuführen, dampft man es mehrmals mit Wasser ein. Es geht dabei alles in das wasserunlösliche Phtalhydrazid über. Man wäscht mit Wasser und Alkohol aus und erhält so ein feinkrystallinisches Pulver.

1. 0,1152 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2501 Grm. CO_2 und 0,0413 Grm. H_2O; entsprechend 0,06979 Grm. C und 0,00459 Grm. H.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,22 Ccm. N bei 23° und 752 Mm.; entsprechend 0,01922 Grm. N.

2. 0,1045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2277 Grm. CO_2 und 0,0367 Grm. H_2O; entsprechend 0,0621 Grm. C und 0,00408 Grm. H.

0,1257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,17 Ccm. N bei 12° und 754 Mm.; entsprechend 0,02139 Grm. N.

3. 0,1045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2262 Grm. CO_2 und 0,0367 Grm. H_2O; entsprechend 0,06169 Grm. C und 0,00408 Grm. H.

---

[1]) Ber. 27, 770.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CONH}_{CONH}$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_8	96	59,27 C	59,21 C	59,42 C	59,21 % C
H_6	6	3,70 H	3,98 H	3,90 H	3,9 „ H
N_2	28	17,28 N	17,02 N	17,02 % N	—
O_2	32	19,75 O	19,79 O	19,66 „ O	—
M	162	100,00	100,00	100,00 %	—.

Phtalhydrazid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer. 1 Grm. löst sich etwa in einem Liter kochenden Wassers. Aus letzterem erhält man es in feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist Phtalhydrazid unlöslich; in siedendem Alkohol ist es etwas löslich; aus letzterem erhält man es als Pulver. Phtalhydrazid schmilzt im Paraffinbad, bis auf 340° erhitzt, noch nicht.

Erhitzt man Phtalhydrazid mehrere Stunden auf 200°, so kann man den grössten Theil durch Sublimation rein erhalten. Höher erhitzt destillirt es unzersetzt. Die Analyse ergab, dass das Destillat aus dem unveränderten Körper besteht.

Phtalhydrazid reagirt in wässriger Lösung lebhaft sauer. Es verhält sich wie eine einbasische Säure, welche mit Alkalien leichtlösliche Salze bildet. Die Lösung der Alkalisalze giebt mit fast allen Schwermetallsalzlösungen Niederschläge. Mit Säuren bildet die Substanz keine Verbindungen mehr.

Phtalhydrazidkalium, $C_6H_4\langle^{CONH}_{CONK} + 4H_2O$.

2 Grm. Phtalhydrazin werden mit einer 0,7 Grm. Kalihydrat enthaltenden wässrigen Lösung versetzt. Die Substanz löst sich leicht. Die Flüssigkeit wird mit Alkohol überschichtet. Phtalhydrazidkali krystallisirt dann in prachtvollen wasserhellen, bis 1,5 Cm. langen, anisotropen Prismen aus, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten, die aber schon beim Aufbewahren im Exsiccator entweichen.

0,1050 Grm. lufttrocknes Salz gaben geglüht 0,0270 Grm. CO_3K_2; entsprechend 0,01526 Grm. K.

0,1050 Grm. gaben, bei 108° getrocknet, 0,0279 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2O_6K$:		Gefunden:
K	39	14,33 K	14,53 % K
$4H_2O$	72	26,57 H_2O	26,47 „ H_2O.

Phtalhydrazidnatrium, $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONNa\end{cases}$.

1 Grm. Phtalhydrazid wurde in Alkohol suspendirt und mit 0,142 Grm. metallischem Natrium versetzt. Das Produkt wurde nach beendeter Reaction mit Wasser bis zur Lösung verdünnt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Das Natriumsalz bildet eine schwammige, strahlenförmig krystallisirende Masse. Lässt man die doppelte Menge Natrium, 0,283 Grm. auf 1 Grm. Phtalhydrazid, einwirken, so krystallisirt dasselbe Salz aus. Es existirt ein neutrales Natronsalz des Phtalhydrazids also nicht.

1. 0,1020 Grm. gaben geglüht 0,0273 Grm. Na_2CO_3; entsprechend 0,011590 Grm. Na.

2. 0,1005 Grm. gaben geglüht 0,0265 Grm. Na_2CO_3; entsprechend 0,01151 Grm. Na.

3. 0,0989 Grm. gaben geglüht 0,0255 Grm. Na_2CO_3; entsprechend 0,01108 Grm. Na.

	Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Na$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
Na	23	11,27 Na	11,63	11,45	11,20 % Na.

Phtalhydrazidsilber, $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONAg\end{cases}$.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz als gelbe, gequollene Masse aus. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. gänzlich unlöslich.

0,1101 Grm. gaben geglüht 0,0441 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	40,14	40,05 % Ag.

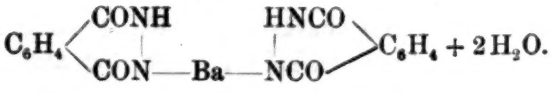
Versetzt man eine wässrige Lösung von Phtalhydrazid mit wenig Ammoniak und dann mit Silbernitrat, so scheidet sich dasselbe Silbersalz in einer anderen Modification als farbloser Körper aus, der sich am Licht rasch violett färbt.

0,1163 Grm. gaben geglüht 0,0470 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	40,14 Ag	40,31 % Ag.

Das aus dem Kalisalz dargestellte Salz veränderte seine gelbe Farbe auch bei monatelanger Belichtung nicht.

Phtalhydrazidbaryum,

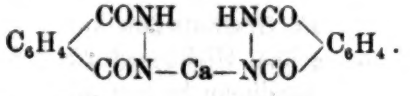


Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes liefert mit Chlorbaryumlösung versetzt ein schön krystallisirendes Baryumsalz. Es ist im Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus diesem in sternförmig gruppirten Nadeln.

1. 0,2628 Grm. gaben 0,1222 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,07187 Grm. Ba. 0,1465 Grm. gaben, auf 130° erhitzt, 0,0069 Grm. H_2O.
2. 0,1572 Grm. gaben 0,0744 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,04376 Grm. Ba.
3. 0,1159 Grm. gaben 0,0547 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,03217 Grm. Ba.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_6Ba$:		Gefunden: 1.	2.	3.	
Ba	137	27,68 Ba	27,35	27,83	27,77 %	Ba
$2H_2O$	36	3,64 H_2O	3,74 %	—	—	H_2O

Phtalhydrazidcalcium,



Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung, so erhält man das Calciumsalz als dicken, gequollenen Niederschlag. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,1056 Grm. gaben geglüht 0,0167 Grm. CaO; entspr. 0,00754 Grm. Ca.

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}N_4O_4Ca$:		Gefunden:
Ca	40	10,99 Ca	11,29 % Ca.

Die übrigen Salze des Phtalhydrazids sind nicht näher untersucht worden. Die Lösung des Kalisalzes giebt aber mit den meisten Metallsalzen schwerlösliche Verbindungen. So entsteht mit Kupfersulfat ein grünlicher, mit Sublimat ein gelblich weisser, mit Cadmiumchlorid ein weisser Niederschlag.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Benzaldehyd.

Phtalhydrazid und Benzaldehyd wirken unter keiner Bedingung auf einander ein. 0,5 Grm. Phtalhydrazi wurden im Oelbad zwei Stunden lang mit überschüssigem Benzaldehyd gekocht. Das Phtalhydrazid ging in Lösung, doch schied es sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

0,1243 Grm. des wieder auskrystallisirten Produktes gaben, mit CuO verbrannt, 18,46 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; entsprechend 0,02164 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_6O_2N_2$:			Gefunden:
N_2	28	17,28 N	17,41 % N.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Mineralsäuren.

Phtalhydrazid löst sich leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird es von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen. Alle Versuche, den Hydrazinrest aus Phtalhydrazid mittelst Säuren oder Alkalien wieder abzuspalten, führten zu keinem Resultate. Sie sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Conc. Schwefelsäure	Eisessig	Alkoholisches Alkali
0,2 Grm. wurden kalt gelöst. Nach 20stündigem Stehen eine Probe mit Benzaldehyd versetzt, giebt kein Benzalazin.	0,2 Grm. Substanz kalt gelöst. Giebt nach 20stündigem Stehen mit Benzaldehyd kein Benzalazin.	0,2 Grm. Substanz in der Kälte gelöst. Giebt nach 20stündigem Stehen kein Benzalazin.
Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.	Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.	Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.
Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.	Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.	Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.

Ebenso verhält sich Phtalhydrazid gegen conc. Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, dagegen zerstört rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 Phtalhydrazid bei Wasserbadtemperatur. Es wird Phtalsäure

gebildet, deren Krystalle sich blättrig beim Erkalten ausscheiden. Sie wurden durch den Schmelzpunkt identificirt.

Versuche, Phtalhydrazid zu nitriren, führten zu keinem Ziele. 0,2 Grm. Phtalhydrazid wurde in conc. Schwefelsäure gelöst und mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 unter Wasserkühlung tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde nach vierstündigem Stehen in Wasser gegossen. Beim Einengen auf dem Wasserbade schied sich Phtalsäure aus. Dasselbe trat ein, als bei einem zweiten Versuche das Gemisch auf $-15°$ abgekühlt war.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Brom.

Brom wirkt auf Phthalhydrazid nicht ein. 0,5 Grm. Substanz wurden mit überschüssigem Brom und Eisessig mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche sich als unverändertes Phtalhydrazid erwiesen.

Diacetylphtalhydrazid, $C_6H_4\begin{cases}CON.CO.CH_3\\CON.CO.CH_3\end{cases}$.

Eisessig wirkt auf Phtalhydrazid nicht ein. Kocht man dagegen Phtalhydrazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Diacetylphtalhydrazid. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in harten Krystallen aus, die bei 114° schmelzen. Man kann dieselben aus heissem Alkohol, leichter aus Eisessig umkrystallisiren.

0,1073 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2294 Grm. CO_2 und 0,0391 Grm. H_2O; entsprechend 0,06256 Grm. C und 0,00434 Grm. H.

0,1126 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,1 Ccm. N bei 15° und 760 Mm.; entsprechend 0,01299 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4(CONCOCH_3)_2$:			Gefunden:
C_{12}	144	58,62 C	58,30 % C
H_{10}	10	4,05 H	4,05 „ H
O_4	64	25,95 O	26,04 „ O
N_2	28	11,38 N	11,61 „ N
M	246	100,00	100,00 %.

Um die Verbindung als Acetylderivat zu charakterisiren, wurden 0,4 Grm. in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und die abgespaltene Essigsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Destillat wurde mit Ammoniak neutralisirt, essigsaures Silber durch Silbernitrat gefällt.

0,0257 Grm. gaben 0,0165 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	108	64,6 Ag	64,2 % Ag.

Methylphtalhydrazid, $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONCH_3\end{cases}$.

Erhitzt man 1 Mol. Phtalhydrazidsilber mit 1 Mol. Jodmethyl im Rohr 2 Stunden lang auf 150°, so erhält man nach dem Abfiltriren und Eindunsten einen Krystallbrei von feinen Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Methylphtalhydrazid schmilzt bei 235°. Leichter erhält man die Substanz durch Einwirkung von Jodmethyl auf das bei 100° getrocknete Kalisalz nach dem Erhitzen im Rohr auf 150°.

0,0995 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2228 Grm. CO_2 und 0,0405 Grm. H_2O; entsprechend 0,06076 Grm. C und 0,0045 Grm. H.

0,1075 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,9 Ccm. N bei 22° und 766 Mm.; entsprechend 0,01703 Grm. N.

		Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$:	Gefunden:
C_9	108	61,36 C	61,06 % C
H_8	8	4,55 H	4,52 „ H
N_2	28	15,91 N	15,84 „ N
O_2	32	18,18 O	18,58 „ O
M	176	100,00	100,00 %.

Phtalhydrazidessigester, $C_6H_4\begin{cases}CONH\\CONCH_2COOC_2H_5\end{cases}$.

Erhitzt man 1 Grm. bei 100° getrocknetes Phtalhydrazidkali mit 0,70 Grm. Chloressigester im Oelbade mehrere Stunden lang auf 160°, so erhält man einen festen Kuchen. Derselbe wird zerdrückt, mit kaltem Alkohol etwaiger überschüssiger Chloressigester ausgezogen und das Chlorkalium und Phtalhydrazidessigester enthaltende Gemenge aus heissem Wasser umkrystallisirt. Phtalhydrazidessigester ist schwer löslich in heissem Alkohol und Wasser und krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln, die meist etwas gelblich gefärbt sind und oberhalb 300° schmelzen.

1. 0,0997 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2120 Grm. CO_2 und 0,0432 Grm. H_2O; entsprechend 0,05781 Grm. C und 0,0048 Grm. H.

0,1245 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,1 Ccm. bei 17° und 764 Mm.; entsprechend 0,01412 Grm. N.

2. 0,1017 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2168 Grm. CO_2 und 0,0463 Grm. H_2O; entsprechend 0,05914 Grm. C und 0,00514 Grm. H.

0,0974 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,2 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.; entsprechend 0,01061 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{12}	144	58,07 C	57,98 C	58,13 % C
H_{12}	12	4,84 H	4,81 H	5,06 „ H
N_2	28	11,29 N	11,33 N	10,90 „ N
O_4	64	25,80 O	25,88 O	25,91 „ O
M	248	100,00	100,00	100,00 %.

Phtalhydrazidessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.NH\\CO.NCH_2COOH\end{cases}$.

Die Säure lässt sich aus dem Ester leicht durch Verseifen mit verdünnten Mineralsäuren darstellen. Noch einfacher erhält man Phtalhydrazidessigsäure, wenn man den Kuchen, den man durch Einwirkung von Chloressigester auf Phtalhydrazidkalium erhält, direct mit verdünnten Säuren kocht und die heisse Lösung erkalten lässt. Die Substanz scheidet sich in feinen Nadeln aus, die bei 300° noch nicht schmelzen. Phtalhydrazidessigsäure ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und, wie der Ester, meist etwas gelblich gefärbt. Im trocknen Zustande stellt sie ein staubiges Pulver dar.

0,1116 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2228 Grm. CO_2 und 0,0372 Grm. H_2O; entsprechend 0,06076 Grm. C und 0,00413 Grm. H.

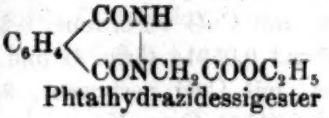
0,0475 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7 Ccm. N bei 18° und 759 Mm.; entsprechend 0,00600 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4$:		Gefunden:
C_{10}	120	54,55 C	54,45 % C
H_8	8	3,63 H	3,70 „ H
N_2	28	12,72 N	12,77 „ N
O_4	64	29,10 O	29,08 „ O
M	220	100,00	100,00 %.

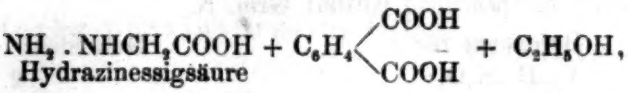
Diese Säure bietet in so fern einiges Interesse, als man sie als ein Derivat der bisher noch nicht bekannten Hydrazinessigsäure, $NH_2.NHCH_2COOH$, auffassen kann. Versuche,

aus ihr die Hydrazinessigsäure selbst darzustellen, führten jedoch zu keinem Resultate.

Der Vorgang sollte nach der Gleichung:



Phtalhydrazidessigester



Hydrazinessigsäure

verlaufen.

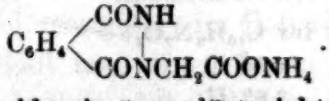
1. 0,5 Grm. Phtalhydrazidessigester wurden mit conc. Salzsäure im Rohre eingeschlossen, 3 Stunden lang auf 300° erhitzt. Das erkaltete Produkt zeigte krystallinisches Aussehen, lieferte aber aus Wasser umkrystallisirt, nur Phtalhydrazid; das Filtrat von ersterem ergab eingeengt etwas Phtalsäure, daneben konnte Hydrazin als Benzalazin ausgeschieden werden.

2. 0,5 Grm. Phtalhydrazidessigester wurden mit 3 Ccm. bei −17° gesättigter Salzsäure im Rohre eingeschlossen auf 250° 3 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten zeigten sich lange Krystalle, die sich als Phtalsäure erwiesen; das eingedampfte Filtrat enthielt Chlorammonium.

3. Bei einem dritten Versuche wurden 0,5 Grm. mit 3 Ccm. conc. bei +15° gesättigter Salzsäure 3 Stunden lang im Rohre auf 250° erhitzt. Doch auch hier wurde nur Phtalsäure und Chlorammonium erhalten.

Die wässrige Lösung der Phtalhydrazidessigsäure röthet blaues Lackmuspapier. Sie zeigt keine grosse Beständigkeit. Bei Versuchen ihr Kaliumsalz durch Auflösen der Säure in Kalilauge und nachheriges Abdampfen bis zur Krystallisation darzustellen, spaltete sie sich schon bei Wasserbadtemperatur in Phtalhydrazid und Essigsäure, so dass nur Phtalhydrazidkalium erhalten wurde.

Phtalhydrazidessigsaures Ammonium,



Die Phtalhydrazidessigsäure löst sicht leicht in wässrigem Ammoniak. Die im Vacuum eingedampfte Lösung hinterlässt das Ammoniumsalz als gelblich weisses Pulver.

0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,0 Ccm. N bei 25° und 764 Mm.; entsprechend 0,01907 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_4$:		Gefunden:
N_3	42	17,72 N	18,05 % N.

Phtalhydraziddiammonium, $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CONH \\ | \\ CON.N_2H_5 \end{matrix} \right.$.

Löst man Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) in Alkohol und fügt die für 2 Mol. berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzu, so scheidet sich eine schwammige, igelförmig krystallinische Masse aus, die bald das ganze Gefäss erfüllt. Dieser Körper ist das Hydrazinsalz des Phtalhydrazids, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Das bei 100° getrocknete Salz erscheint als ein farbloses Krystallpulver, welches oberhalb 270° schmilzt.

Die wässrige Lösung reagirt neutral. Phtalhydraziddiammonium spaltet sich partiell schon durch Kochen mit Wasser in das wasserunlösliche Phtalhydrazid und Hydrazinhydrat, welches mit den Wasserdämpfen entweicht. Durch Schütteln der kalten wässrigen Lösung von Phtalhydraziddiammonium mit Benzaldehyd tritt sofort Zerlegung in Phtalhydrazid und Benzalazin ein. Versetzt man die wässrige Lösung des Phtalhydraziddiammoniumsalzes mit Essigsäure im Ueberschuss, so fällt unlösliches Phtalhydrazid aus und in Lösung bleibt essigsaures Hydrazin.

0,1050 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1897 Grm. CO_2 und 0,0490 Grm. H_2O; entsprechend 0,05174 Grm. C und 0,00544 Grm. H.

0,1001 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 6° und 758 Mm.; entsprechend 0,02869 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
C_8	96	49,48 C	49,28 % C
H_{10}	10	5,16 H	5,18 „ H
N_4	56	28,86 N	28,67 „ N
O_2	32	16,50 O	16,87 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

Phtalhydraziddiammonium kann sich auch mit 4 Mol. Krystallwasser ausscheiden, die aber schon beim Liegen an der Luft und im Exsiccator zum Theil entweichen.

0,1006 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 21° und 763 Mm.; entsprechend 0,02126 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2, 4H_2O$:		Gefunden:
N_4	56	21,21 N	21,14 % N.

Phtalhydrazid und Phenylhydrazin wirken nicht auf einander ein. Ueberschüssiges Phenylhydrazin löst Phtal-

hydrazid in der Siedehitze auf, beim Erkalten scheidet sich unverändertes Phtalhydrazid in kleinen, harten Krystallen aus, welche etwas gelb gefärbt sind.

Neben Phtalhydrazid und dem Hydrazinsalz des Phtalhydrazids entstehen bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat noch mehrere verschiedene Produkte. Es gelang bis jetzt noch nicht dieselben so zu trennen, dass brauchbare Analysenresultate erhalten werden konnten. Diese Körper haben alle die Eigenschaft, schon in kaltem Wasser mehr oder weniger leicht löslich zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es Phtalylhydrazine anderer Constitution mit einem grösseren oder geringeren Wassergehalt. Sie entstehen hauptsächlich bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf die alkoholische Lösung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid.

0,1098 Grm. eines so erhaltenen Produktes gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 Ccm. N bei 17° und 757 Mm.; entsprechend 0,01686 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2, H_2O$:		Gefunden:
N_2	28	15,55 N	15,35 % N.

Andere Analysen ergaben auch annähernde Werthe für Körper, die bis zu 5 Mol. Wasser enthielten.

Versuche, Phtalhydrazid zu reduciren und zu oxydiren.

Phtalhydrazid wird durch Oxydationsmittel wesentlich in Stickstoff und Phtalsäure gespalten, von Reductionsmitteln hingegen nur schwierig angegriffen.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden mit Permanganatlösung, welche in der Kälte sofort angreift, bis zur dauernden Rothfärbung versetzt und hierauf 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Das abfiltrirte Mangansuperoxyd wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, und der Auszug mit dem Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand ergab, mit Resorcin erhitzt, Fluoresceïnreaction.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden mit Chromsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Körper blieb unverändert. Beim Kochen trat Gasentwicklung ein und nach dem Erkalten der Lösung konnte Phtalsäure nachgewiesen werden.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden in kalter conc. Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumbichromat versetzt und auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Es zeigte sich Gasentwicklung. Phtalsäure wurde nach dem Eindampfen durch die Fluoresceïnreaction nachgewiesen.

Gegen Reductionsmittel verhält sich Phtalhydrazid in der Kälte gänzlich indifferent. Zink und Salzsäure, Eisenvitriol und Natronlauge, Zink und Essigsäure greifen es absolut nicht an. Mit Zink und conc. Salzsäure erhitzt, wird es allem Anscheine nach gespalten.

(n)-Amidophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C:N.NH_2 \\ >O \\ CO \end{cases}$. Das Isomere des Phtalhydrazids hat von Rothenburg im hiesigen Institut dargestellt und beschrieben.[1]) Weisses, schwer lösliches Pulver, aus Phtalimid und Hydrazinhydrat. Schmelzp. 250°—251°.

(n)-Benzalamidophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C:N.N:CHC_6H_5 \\ >O \\ CO \end{cases}$,

entsteht schon in wässriger Lösung aus den Componenten. Unlöslich. Schmelzp. über 250°.

(n)-Acetonamidophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C:N.N:C(CH_3)_2 \\ >O \\ CO \end{cases}$,

sehr schwer löslich. Schmelzp. über 260°.

Succinimid wird von Hydrazinhydrat nicht in (n)-Amidosuccinimid übergeführt.[1])

Einwirkung von Maleïnsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.

Lässt man gleiche Moleküle Hydrazinhydrat und Maleïnsäureanhydrid, welch' letzteres man am besten durch Destillation von völlig trockner Aepfelsäure mit Acetylchlorid gewinnt, auf einander in alkoholischer Lösung in der Wärme einwirken, so erfolgt die Vereinigung explosionsartig und es resultirt eine gelblichbraune Schmiere. Aus stark verdünnter Lösung scheidet sich dagegen ein gelblichweisser Körper aus. Die Farbe der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Substanzen wechselte von Citronengelb bis Weiss. Das Produkt bildet ein Gemenge verschiedener Körper. Nimmt man Eisessig anstatt Alkohol als Verdünnungsmittel bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid, so scheidet sich ein citronengelber Körper ab, der kleine, weisse Körnchen eingelagert enthält. Lässt man Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid in Chloro-

[1]) Ber. 27, 691.

form- oder Benzollösung wirken, so erhält man verharzte Produkte. Diese Gemenge sind schon in der Kälte leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Die Lösungen reagiren sauer. Das Gemenge zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 120° geht es unter Wasserabspaltung in einen helleren, manchmal völlig weissen Körper über, färbt sich bei 170° rothbraun und schmilzt endlich bei ca. 220°. Es wurde vergeblich versucht, ein einheitliches Produkt durch Erhitzen des erhaltenen Gemenges auf 120° zu erzielen.

1. 0,1272 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 Ccm. N bei 2° und 764 Mm.; entsprechend 0,0259 Grm. N.

2. 0,1481 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,0 Ccm. N bei 2° und 760 Mm.; entsprechend 0,02601 Grm. N.

3. 0,1203 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,2 Ccm. N bei 7° und 771 Mm.; entsprechend 0,02362 Grm. N.

4. 0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 6° und 777 Mm.; entsprechend 0,02025 Grm. N.

5. 0,1542 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,4 Ccm. N bei 6° und 767 Mm.; entsprechend 0,02508 Grm. N.

6. 0,1086 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,7 Ccm. N bei 7° und 752 Mm.; entsprechend 0,01884 Grm. N.

7. 0,1101 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,8 Ccm. N bei 8° und 744 Mm.; entsprechend 0,02222 Grm. N.

Gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
20,36 N	17,56 N	19,6 N	18,75 N	16,26 N	17,35 N	20,17 % N.

0,1267 Grm. des Gemenges verloren, anhaltend auf 120° erhitzt, 0,0177 Grm. H_2O.

0,1065 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 Ccm. N bei 5° und 771 Mm.; entsprechend 0,02134 Grm. N.

Gefunden: 20,3 % N.

Diese Resultate stimmen aber auf keine einheitliche Formel.

Neutralisirt man die wässrige Lösung des ursprünglichen Produktes mit Natriumcarbonat, so erhält man ein Salz, das in Alkohol fast unlöslich ist. Die wässrige Lösung des ursprünglich erhalten Gemenges scheidet ferner mit Silbernitrat ein gelbes, flockiges Silbersalz aus, das sich am Licht schon in wenigen Tagen dunkel färbt.

Um nun das Gemenge der verschieden Körper zu trennen, erwies sich als zweckmässig, dasselbe zunächst in wenig Wasser

zu lösen und mit Alkohol zu überschichten. Nach Verlauf einiger Zeit scheiden sich nach einander mehrere Krystallisationen aus. Man erhält meistens nur zwei, manchmal auch vier verschiedene Substanzen; doch konnten von diesen durch Umkrystallisiren nur zwei so scharf getrennt werden, dass sie wirklich als einheitliche Körper angesprochen werden durften. Bei der Elementaranalyse ergab nur die Bestimmung des Stickstoffs ganz scharfe Zahlen. Die beiden Körper, welche also isolirt wurden, sind:

1. wahrscheinlich das (n)-Amidomaleïnimid, $C_2H_2\begin{cases} C:N.NH_2 \\ O \\ CO \end{cases}$, weisse Krystalle vom Schmelzp. 111°.

2. Maleïnhydrazid, $C_2H_2\begin{cases} CO.NH \\ | \\ CO.NH \end{cases}$, weisse Krystalle, deren Schmelzp. über 250° liegt.

Zwei weitere Substanzen, welche neben diesen beiden Hydraziden der Maleïnsäure erhalten werden konnten, entsprechen nach den annähernd in den Analysen gefundenen Zahlen vielleicht den Zusammensetzungen:

3. $C_2H_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, N_2H_4, gelbe Krystalle.

4. $C_2H_2\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}O$, N_2H_4, gelbes Pulver.

(n)-Amidomaleïnimid, $C_2H_2\begin{cases} C:N.NH_2 \\ O \\ CO \end{cases}$,

bildet ein weisses Pulver, das man zuweilen rein beim Vermengen von Maleïnsäureanhydrid mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhält. Es bildet auch das Hauptprodukt, wenn man das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid erhaltene Gemenge in Wasser löst und mit Alkohol überschichtet. Amidomaleïnimid ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Es zeigt einen scharfen Schmelzpunkt von 111°. Aus der wässrigen Lösung lässt es sich nicht umkrystallisiren, da diese beim Eindampfen einen braunen Syrup hinterlässt.

1. 0,1179 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,3 Ccm. N bei 14° und 772 Mm.; entsprechend 0,03023 Grm. N.

2. 0,1391 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 2° und 752 Mm.; entsprechend 0,03528 Grm. N.

3. 0,1326 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,4 Ccm. N bei 7° und 752 Mm.; entsprechend 0,03288 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.	3.
N_2	28	25,0 N	25,64 N	25,36 N	24,80 % N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult im Beckmann'schen Apparat durch Gefrierpunktserniedrigung von 18,53 Grm. Wasser ergab folgende Resultate:

p = Gewicht der angewandten Substanz in Grm,
E = Erstarrungspunkt des Wassers,
E_1 = Erstarrungspunkt der Lösung,
C = beobachtete Depression,
M = Molekulargrösse.

	p	E	E_1	C
1.	0,1946	3,575°	3,405°	0,170
2.	0,1946	3,575°	3,415°	0,160
3.	0,1946	3,575°	3,410°	0,165.

	Berechnet für $C_4H_4O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	112	124,71	120,12	120,93.

Amidomaleïnimidsilber.

Versetzt man die wässrige Lösung von (n)-Amidomaleïnimid mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak, so scheidet sich ein gelbes, flockiges Silbersalz aus, das bei 250° noch nicht schmilzt und unlöslich in Wasser und Alkohol ist. Analysenrein war dieses Salz nicht zu erhalten. Schon am Licht geht die gelbe Farbe rasch in eine dunkle über. Der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt Reduction der Lösung unter Spiegelbildung.

Amidomaleïnimidkupfer.

Durch Zusatz von Kupfervitriol und einigen Tropfen Ammoniak scheidet die wässrige Lösung von Amidomaleïnimid einen dunkelgrünen Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol gänzlich unlöslich ist.

Löst man Amidomaleïnimid in kaltem Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Benzaldehyd und schüttelt tüchtig durch, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt bei 93° mit Benzalazin identificirt wurde.

Diese leichte Verdrängung der Hydrazingruppe aus dem Moleküle der Verbindung ist allerdings überraschend, da eigentlich ein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd erwartet werden musste. Der Beweis für die Constitution des Körpers als Hydrazid wird aber dadurch geliefert, dass durch 6 stündiges Kochen mit Aceton aus ihm noch kein Hydrazin abgespalten wird.

Acetylamidomaleïnimid, $C_2H_2\begin{cases} C:N.NHCOCH_3 \\ \\ CO \end{cases}O$.

Dampft man Amidomaleïnimid mit Eisessig auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt die Acetylverbindung in gelblich weissen Krystallnadeln, welche beim Umkrystallisiren farblos werden und bei ca. 280° schmelzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Eisessig löslich.

1. 0,1391 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 13° und 751 Mm.; entsprechend 0,02767 Grm. N.

2. 0,1005 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 Ccm. N bei 15° und 760 Mm.; entsprechend 0,02014 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_6N_2O_3$:		Gefunden: 1.	2.
N_2	28	19,71 N	19,89 N	20,05 % N.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen zeigten keine scharfen Zahlen.

	Berechnet für $C_6H_5N_2O_3$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_6	72	40,38 C	41,72 C	41,63 C	41,56 % C
H_6	6	3,89 H	3,52 H	3,60 H	4,02 „ H.

Amidomaleïnimid und Jodmethyl

wirken nicht auf einander ein. 0,5 Grm. wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Der Körper blieb unangegriffen, wie eine Stickstoffbestimmung ergab.

Maleïnhydrazid, $C_2H_2\begin{cases} CO.NH \\ | \\ CO.NH \end{cases}$.

Maleïnhydrazid erhält man am besten, wenn man das Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid in wenig Wasser löst, mit Alkohol so vorsichtig versetzt, dass das (n)-Amidomaleïnimid sich noch nicht ausscheidet, und nun

die Lösung auf dem Wasserbade einengt. Es scheiden sich dann beim Erkalten kleine, weisse Krystalle aus, die bei 250° noch nicht schmelzen.

Maleïnhydrazid löst sich schwer in heissem Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser und Eisessig. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer.

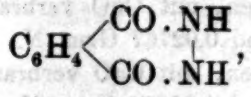
1. 0,1321 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 Ccm. N bei 9° und 743 Mm.; entsprechend 0,03268 Grm. N.

2. 0,1136 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 Ccm. N bei 7° und 751 Mm.; entsprechend 0,02852 Grm. N.

3. 0,1328 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; entsprechend 0,03292 Grm. N.

		Berechnet für $C_4H_4N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N_2	28	25,00 N	24,70 N	25,11 N	24,79 % N.

Maleïnhydrazid verhält sich dem Phtalhydrazid,



sehr ähnlich. Es spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren und Schütteln mit Benzaldehyd kein Benzalazin ab. Ketone, salpetrige Säure, Diazobenzolsulfat greifen den Körper ebenfalls nicht an. Ebenso zeigt es keine reducirenden Eigenschaften. Versetzt man die wässrige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine röthlich violette Färbung. Maleïnhydrazid verhält sich wie eine starke Säure.

Die wässrige Lösung giebt, mit Silbernitrat und wenigen Tropfen Ammoniak versetzt, ein weisses, flockiges Silbersalz, das in Wasser und Alkohol gänzlich unlöslich ist. Es konnte nicht analysenrein erhalten werden. Am Licht verändert es sich nur wenig. — Kupfersulfat erzeugt mit der Lösung des Maleïnhydrazids in Ammoniak einen blaugrünen, Cadmiumsulfat einen weissen Niederschlag.

Die Molekulargrösse des Maleïnhydrazids konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Eisessig oder Benzol nicht festgestellt werden.

Die beiden weiteren Hydrazinverbindungen, welche aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazinhydrat neben Amidomaleïnimid und Maleïnhydrazid einmal erhalten wurden, konnten

bisher nur wenig untersucht werden. Die Constitution beider Körper ist noch unaufgeklärt. Sie sind aber nicht als einfache Diammoniumsalze zu betrachten.

$$C_2H_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}, N_2H_4?$$

Diese Verbindung, von welcher überhaupt nur einmal 0,5 Grm. erhalten wurden, bildet prachtvolle, citronengelbe Krystallnadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Bei 100° spaltet der Körper Wasser ab, bei 140°—150° wird er weiss, bei ca. 180° roth und schmilzt gegen 250°.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,6 Ccm. N bei 10° und 758 Mm.; entsprechend 0,02460 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$:		Gefunden:
N_2	28	18,91 N	18,50 % N.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab ca. 1 % C zu viel und 0,5 % H zu wenig.

$$C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O, N_2H_4?$$

Dieser Körper wurde ebenfalls nur einmal als ein gelbes, feinkörniges Pulver erhalten und zwar in der geringen Menge von 0,3 Grm. Auch er zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 10° und 772 Mm.; entsprechend 0,02603 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_6O_3N_2$:		Gefunden:
N_2	28	21,54 N	21,43 % N.

Diammoniumsalze der Maleïnsäure und Fumarsäure.

Maleïnsaures Hydrazin, $C_2H_2\begin{matrix}COOH\\COO.N_2H_5\end{matrix}, H_2O.$

Versetzt man 1 Mol. Maleïnsäure, in Alkohol gelöst, tropfenweise mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, so scheidet sich sofort ein weisser Körper aus. Man setzt zur vollständigen Abscheidung einige Tropfen Aether hinzu und lässt kurze Zeit stehen. Die abfiltrirte Substanz wird mit Aether gewaschen und stellt getrocknet ein weisses, lockeres Pulver vom Schmelzp. 127° dar. Es löst sich sehr leicht in Wasser

mit saurer Reaction und ist in kaltem Alkohol schwer-, in Aether unlöslich.

Maleïnsaures Hydrazin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Es scheint aber auch ein Salz mit 2 Mol. zu existiren, wie aus einigen Analysen des frisch bereiteten Körpers hervorging.

0,1042 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1143 Grm. CO_2 und 0,0534 Grm. H_2O; entsprechend 0,03717 Grm. C und 0,00593 Grm. H.

0,0985 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,4 Ccm. N bei 10° und 742 Mm.; entsprechend 0,01683 Grm. N.

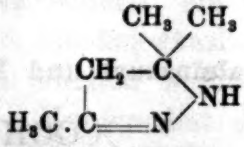
Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$, H_2O:			Gefunden:
C_4	48	28,90 C	29,91 % C
H_{10}	10	6,02 H	5,69 „ H
N_2	28	16,86 N	16,70 „ N
O_5	80	48,22 O	47,70 „ O
M	166	100,00	100,00 %.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1036 Grm. CO_2 und 0,0635 Grm. H_2O; entsprechend 0,02825 Grm. C und 0,007055 Grm. H.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$, $2H_2O$:			Gefunden:
C_4	48	26,1 C	26,43 % C
H_{12}	12	6,51 H	6,59 „ H.

Maleïnsaures Hydrazin lässt sich nicht lange unzersetzt aufbewahren. Ammoniakalische Silberlösung und Kupfervitriollösung werden in der Kälte reducirt. Die kalte wässrige Lösung scheidet, mit Benzaldehyd geschüttelt, einen gelben Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt bei 93° mit Benzalazin identificirt wurde.

Maleïnsaures (3, 5, 5)-Trimethylpyrazolin,



Die merkwürdige Ueberführung des maleïnsauren Hydrazins in maleïnsaures Trimethylpyrazolin ist schon ausführlich erklärt und beschrieben worden.[1])

Lässt man auf maleïnsaures Hydrazin Aceton im Ueberschuss einwirken, so tritt nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaction ein. Die ganze Masse wird flüssig, wobei ein intensiver pyridinähnlicher Geruch auftritt.

[1]) Ber. 27, 770.

Verdampft man das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade, so bleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisches erstarrt. Löst man die Masse in wenig warmem Alkohol und versetzt mit Aether, so scheidet sich der Körper in kleinen Krystallnadeln vom Schmelzp. 127° aus.

1. 0,1229 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2344 Grm. CO_2 und 0,0788 Grm. H_2O; entsprechend 0,06392 Grm. C und 0,00877 Grm. H.

0,1413 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; ensprechend 0,01750 Grm. N.

2. 0,1058 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2026 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O; entsprechend 0,05525 Grm. C und 0,00744 Grm. H.

		Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	52,63 C	52,01 C	52,22 % C
H_{16}	16	7,01 H	7,14 H	7,04 „ H
N_2	28	12,29 N	12,35 % N	—
O_4	64	28,07 O	28,50 „ O	—
M	228	100,00	100,00 %	—.

Maleïnsaures (3, 5, 5)-Trimethylpyrazolin, $C_2H_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, $C_3H_3N_2(CH_3)_3$, ist in kaltem Wasser überaus leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer. Es löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem, nicht in Aether. Man erhält die Verbindung in grossen bis zollangen, stabförmigen Krystallen, wenn man die warme alkoholische Lösung auf dem Wasserbade langsam abkühlen lässt.

Das Salz zeigt lebhaft saure Reaction. Durch Alkalien, oder Carbonate oder Ammoniak wird es schon in der Kälte zersetzt und zwar in Maleïnsäure einerseits und Trimethylpyrazolin andererseits. Doch erhält man Maleïnsäure nur, wenn man unter Vermeidung jeglicher Wärme und in verdünnter Lösung arbeitet. Im anderen Falle wird die Maleïnsäure in Fumarsäure übergeführt.

Löst man das Salz in Methylalkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, verdampft auf dem Wasserbade den überschüssigen Methylalkohol und die Salzsäure und lässt erkalten, so scheiden sich lange Krystalle ab, die bei 103° schmelzen und keinen Stickstoff mehr enthalten. Dieselben stellen Fumarsäuredimethylester dar.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1867 Grm. CO_2 und 0,0513 Grm. H_2O; entsprechend 0,05022 Grm. C und 0,00570 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_8O_4$:			Gefunden:
C_6	72	50,00 C	49,46 % C
H_8	8	5,55 H	5,54 „ H
O_4	64	44,45 O	45,00 „ O
M	144	100,00	100,00 %.

Das methylalkoholische Filtrat von Fumarsäuredimethylester wurde mit Soda neutralisirt, mit Wasser wieder aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die über Pottasche getrocknete Lösung hinterliess nach dem Vertreiben des Aethers im Vacuum eine flüchtige, pyrazolinähnlich riechende Flüssigkeit. Diese ist mit dem von Curtius und Wirsing[1]) dargestellten 3-Methyl-5-dimethylpyrazolin identisch.

Das Trimethylpyrazolin scheidet man am besten dadurch aus dem maleïnsauren Salze ab, dass man das Additionsprodukt von Ketazin und Maleïnsäure mit Alkali behandelt.

15 Grm. maleïnsaures Trimethylpyrazolin wurden in Wasser gelöst und mit 15 Grm. Kaliumhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich aus der heiss gewordenen Flüssigkeit die Base als ein gelb gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 Mm. ging alles als farbloses Oel vom Siedep. 67°—70° über.

0,0807 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,01896 Grm. CO_2 und 0,00778 Grm. H_2O; entsprechend 0,05171 Grm. C und 0,00864 Grm. H.

0,0982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,3 Ccm. N bei 754 Mm. und 15°; entsprechend 0,02475 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:			Gefunden:
C_6	72	64,28 C	64,08 % C
H_{12}	12	10,72 H	10,72 „ H
N_2	28	25,00 N	25,23 „ N
M	112	100,00	100,03 %.

Um die Identität dieses Pyrazolins mit dem Wirsing'schen (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin zu beweisen, wurden folgende Derivate dargestellt.

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 535.

3-5-5-Trimethylpyrazolinchlorid, $C_6H_{12}N_2$, HCl.

Farblose Prismen vom Schmelzp. 170°.

0,1290 Grm. gaben 0,1260 Grm. AgCl; entsprechend 0,03084 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	35,5	23,90 Cl	23,90 % Cl.

3-5-5-Trimethylpyrazolinpikrat, $C_6H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. 138°.

0,0920 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,5 Ccm. N bei 746 Mm. und 16°; entsprechend 0,01865 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_5O_7$:		Gefunden:
N_5	70	20,52 N	20,27 % N.

Diese Thatsachen stimmen mit den von Curtius und Wirsing gegebenen Angaben vollkommen überein. Die Base selbst reducirt ammoniakalische Silberlösung und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die conc. alkalische Lösung, aus welcher das Trimethylpyrazolin mit Aether ausgezogen war, schied beim Ansäuren reichliche Mengen Fumarsäure ab, welche leicht als Dimethylester identificirt werden konnten.

Erhitzt man maleïnsaures Trimethylpyrazolin für sich, so destillirt ein kleiner Theil der Base als solche über. 2 Grm. Salz wurden im Vacuum erhitzt. Bei 70 Mm. und 130°—140° fand eine enorme Gasentwickung statt, nach deren Beendigung einige Tropfen schwach gelb gefärbtes Trimethylpyrazolin überdestillirten. Der Rückstand zersetzte sich bei weiterem Erhitzen vollkommen.

Maleïnsaures Trimethylpyrazolin wurde in Wasser gelöst und mit Pottasche versetzt. Die Lösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann das Trimethylpyrazolin mit Aether ausgeschüttelt und isolirt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich keine Spur von schwer löslicher Fumarsäure ab.

Maleïnsaures Trimethylpyrazolin entsteht durch unmittelbare Vereinigung der fertigen Componenten.

Versetzt man 1 Grm. Maleïnsäure mit 1 Grm. Trimethylpyrazolin, so tritt nach einiger Zeit, zweckmässig erwärmt man gelinde, Vereinigung unter lebhafter Wärmeentwicklung ein. Die ganze Masse erstarrt zu einem Krystallbrei. Derselbe wird in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt. Es scheiden sich Krystallnadeln aus, welche

bei 127° schmelzen und identisch sind mit dem aus Maleïnsäure und Ketazin[1]), resp. maleïnsaurem Hydrazin und Aceton erhaltenen Körper.

0,1132 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,8 Ccm. N bei 762 Mm. und 15°; entsprechend 0,01385 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:
N_2	28	12,29 N	12,51 % N.

Fumarsaures Hydrazin, $C_2H_2\begin{cases}COOH\\COO.N_2H_5\end{cases} + 3H_2O$.

Versetzt man 2,35 Grm. Fumarsäure in alkoholischer Lösung mit 1 Grm. Hydrazinhydrat, so scheidet sich ein weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher bei 162° schmilzt. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer. Zum Umkrystallisiren löst man es in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol und Aether. So gereinigt schmilzt das Salz bei 157°. Versetzt man seine wässrige Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich ein feinkörniger, weisser Niederschlag aus. Die wässrige Lösung von fumarsaurem Hydrazin spaltet, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin ab. Der Körper verhält sich also wie ein echtes Diammoniumsalz. Die folgenden Analysen zeigen, dass der Körper bis zu 3 Mol. Krystallwasser enthalten kann.

1. 0,1325 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 17° und 763 Mm.; entsprechend 0,01887 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_4, 3H_2O$:		Gefunden:
N_2	28	13,86 N	14,24 % N.

1. 0,1047 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,7 Ccm. N bei 17° und 748 Mm.; entsprechend 0,01793 Grm. N.

2. 0,1095 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,0 Ccm. N bei 15° und 748 Mm.; entsprechend 0,01844 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_4, H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
N_2	28	16,86 N	17,12 N	16,84 % N.

0,1239 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1460 Grm. CO_2 und 0,0612 Grm. H_2O; entsprechend 0,03981 Grm. C und 0,0068 Grm. H.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$:		Gefunden:
C_4	48	32,43 C	32,13 % C
H_8	8	5,41 H	5,49 „ H.

Fumarsaures Hydrazin wird durch Kochen mit Aceton nicht in fumarsaures Trimethylpyrazolin übergeführt.[2])

Kiel, im Februar 1894.

[1]) Ber. 27, 770. [2]) Das.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLI. Zur Kenntniss des Kyaphenins und einiger substituirter Benzonitrile;

von

Ad. Claus.

Im Folgenden theile ich aus zwei Arbeiten, die schon vor mehreren Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt sind, kurz eine Reihe von Beobachtungen mit, welche bisher ausser in den betreffenden Dissertationen[1]) noch nicht publicirt sind, aber doch ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürften. — Es handelte sich damals zur Aufklärung seiner theoretischen Beziehungen um ein specielleres Studium des Kyaphenins, und die erwähnten Untersuchungen beschäftigten sich namentlich mit der Frage nach der Gewinnung von substituirten Kyapheninen aus den entsprechenden Derivaten des Benzonitrils. —

Von Substitutionsprodukten des Kyaphenins ist bis jetzt nur ein einziges bekannt, nämlich das Trinitroderivat, welches schon von Cloëz[2]) durch directes Nitriren des Kyaphenins dargestellt, aber abgesehen von der analytischen Bestimmung nicht weiter definirt ist. Dieses Produkt wird leicht und in guter Ausbeute durch 4—5stündiges Digeriren von Kyaphenin mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf dem Wasserbade erhalten und scheidet sich beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser in Gestalt von farblosen Flocken ab, welche zu amorphen Bröckchen von poröser, kreideähnlicher Structur zusammentrocknen. Krystallisirt erhält man die Verbindung, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, höchstens von Toluol und von Schwefelkohlenstoff in Spuren aufgenommen wird, nur beim Erkalten der heissgesättigten salpetersauren Lösung, und zwar in Form

---

[1]) Hans R. Langen, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888. Albert Busch, Inaugur.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.

[2]) Ann. Chem. 115, 23.

kleiner Nädelchen. — Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da unscharf etwa zwischen 250°—260° zugleich mit dem Schmelzen Zersetzung eintritt.

	Berechnet für $(NO_2 . C_6H_4 . CN)_3$:	Gefunden:
N	18,91	18,54 %.

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird im Gegensatz zum Kyaphenin selbst (das erst unter Druck im Rohr im gleichen Sinn Zersetzung erleidet) diese Nitroverbindung leicht verseift, und da hierbei nur die bei 141° schmelzende m-Nitrobenzoësäure entsteht, so ist damit die gleichartige Metastellung der drei Nitroreste direct bewiesen. — Im Uebrigen zeigt sich das m-Trinitrokyaphenin zu einfachen Umsetzungen wenig geeignet, und nicht einmal die Reduction[1]) der Nitrogruppen scheint ohne gleichzeitige Umsetzung des Prussiankernes zu gelingen. Zinn und Salzsäure üben in der Kälte auch bei wochenlangem Stehen keine Einwirkung aus, liefern aber beim Kochen (auch in verdünnter alkoholischer Lösung) nur ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und m-Amidobenzoësäure. Ebenso wird durch Schwefelammonium beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° fast gar keine Einwirkung erzielt, beim Erhitzen auf höhere Temperatur — etwa von 200° an — aber evident weiter gehende Umsetzung unter Bildung harzartiger Produkte bewirkt, aus denen eine zur Untersuchung geeignete Verbindung zu isoliren auf keine Weise gelungen ist.

Die Versuche, auch die nitrirten Benzonitrile zu polymerisiren und auf diese Weise event. auch die anderen stellungsisomeren Trinitrokyaphenine darzustellen, haben nur negative Resultate ergeben, liessen dagegen eine interessante Reihenfolge in dem Verhalten der drei isomeren Mononitrobenzonitrile feststellen.

Metanitrobenzonitril[2]) wird beim Eintragen in Schwefel-

[1]) Vergl. Albert Busch, Inaug.-Dissert. S. 18—22.

[2]) Bei der Darstellung dieses Präparates, das man nach der von Schöpf beschriebenen Methode in guter Ausbeute und durch einmaliges Umkrystallisiren des gelben Rohproduktes aus kochendem Wasser leicht rein in farblosen, bei 118° schmelzenden, verfilzten Nädelchen erhält, haben wir Gewicht darauf gelegt zu untersuchen, ob analog wie bei der

säurehydrat unter gelinder Wärmeentwicklung aufgelöst. Giesst man die so erhaltene Lösung, nachdem man sie bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Stunden lang sich selbst überlassen hat, in Wasser, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Haufwerk von feinen Krystallnadeln aus, die sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lassen, dann den Schmelzp. 142°—143° zeigen und sich durch Analyse, wie durch ihre Eigenschaften als m-Nitrobenzamid charakterisiren. Durch Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. unter Umständen, unter denen nichtnitrirtes Benzonitril ganz unverändert bleibt, wird die Metanitroverbindung also schon vollkommen und glatt unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu dem Säureamid verseift.

Die Analyse des gereinigten m-Nitrobenzamids, für das wir den Schmelzp. zu 143°, den Siedep. zu 310°—315° bestimmten, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $NO_2 . C_6H_4 . CONH_2$:	Gefunden:
C	50,6	50,3 %
H	3,6	3,5 „ .

Die folgende krystallographische Bestimmung der aus wässriger Lösung erhaltenen m-Nitrobenzamidkrystalle verdanken wir Dr. C. C. Stuhlmann:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3473 : 1 : ?$$
$$\beta = 109° 14'.$$

Beobachtete Formen:
{001} 0P, {110} ∞P.

Aus wässriger Lösung erhaltene, bis 4 Mm. lange, bernsteingelbe Prismen. Die Flächen sind meist gekrümmt oder verzogen und geben keine einheitlichen Reflexe. Die c-Axe konnte nicht berechnet werden.

Nitrirung der Benzoësäure auch beim Nitriren des Benzonitrils neben der Meta- auch die Ortho- und die Para-Nitroverbindung gebildet werden. Es ist dieses nach den Versuchen von Dr. Langen nicht der Fall, denn auch beim sorgfältigsten Aufarbeiten der Mutterlaugen konnte immer nur die Metaverbindung constatirt werden, von der hier noch hervorgehoben sei, dass sie mit Wasserdampf flüchtig ist; allerdings weniger leicht flüchtig, als das einfache Benzonitril, sodass man die beiden Verbindungen recht wohl durch fractionirtes Uebertreiben mit Wasserdämpfen trennen kann.

	Gemessen:	Berechnet:
(110) : (110) =	*103° 40′	—
(110) : (001) =	*78° 15′	—
(100) : (001) =	—	70° 46′.

Wird m-Nitrobenzonitril in rauchende Schwefelsäure der Concentration, wie sie sich am besten zur Darstellung des Kyaphenins eignet (spec. Gew. 1,845), eingetragen, so löst sie sich unter gelinder Bräunung und unter Wärmeentwicklung auf und nach kurzer Zeit macht sich starker Geruch von schwefliger Säure bemerkbar. Trägt man die Lösung nach mehrstündigem Stehen in das zehnfache Volum kaltes Wasser nach und nach ein, so erhält man einen flockigen Niederschlag von gelblichrother Farbe, der durch seine geringe Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. ausgezeichnet ist, sich dagegen in Eisessig und in Aceton leicht auflöst. Durch Umkrystallisiren aus dem letzteren Lösungsmittel unter gleichzeitigem Entfärben mit Knochenkohle erhält man farblose, tafelförmige Krystalle, welche bei 199° schmelzen und bei den analytischen Bestimmungen sich als

Di-Metanitrobenzoyl-imid: $(\overset{3.}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1.}{CO})_2.NH$ zu erkennen gaben.

	Berechnet für $(C_7H_4NO_3)_2.NH$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,3	53,6	53,1 %
H	2,8	2,77	3,0 „
N	13,3	13,7	13,6 „

Beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Schwefelsäurehydrat und Wasser wird dieses Imid leicht und glatt unter Bildung von m-Nitrobenzoësäure und Ammoniumsulfat verseift; in gleicher Weise entsteht beim Kochen mit überschüssigem Alkali das betreffende Salz der m-Nitrobenzoësäure unter Entwicklung von Ammoniak. Eine salzartige Verbindung des Di-Metanitrobenzoyl-imides mit Natrium, wie man sie nach den Angaben von Barth und Senhofer über Dibenzoyl-Imid[1]) hätte erwarten sollen, dar-

[1]) Ber. 9, 975. Der Widerspruch, in dem unsere Beobachtungen an der Nitroverbindung zu den Angaben Barth und Senhofer's über

zustellen, ist uns in keiner Weise gelungen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das nitrirte Imid in verdünnter Natronlauge nur sehr wenig löslich, und wenn man die Lösung durch Erwärmen unterstützt und auf dem Wasserbad etwas eingeengt hat, so scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln m-Nitrobenzamid ab, das ohne weitere Reinigung an seinem Schmelzpunkt und seinen übrigen Eigenschaften zu erkennen ist. Aus der abfiltrirten Lösung entsteht nach dem Ansäuern mit verdünnten Säuren eine reichliche Ausscheidung von m-Nitrobenzoësäure, so dass zweifelsohne die Zersetzung des Imides mit einem Molekül Natronhydrat nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

$$\overset{3.}{(NO_2}.C_6H_4.\overset{1.}{CO)_2}.NH + H.ONa = \overset{3.}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1.}{CO}.ONa + \overset{3.}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1.}{CO}.NH_2.$$

Auch durch Vermischen einer Lösung des Imids in Aceton mit der Lösung von genau einem Molekül Natronhydrat in Alkohol und Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein anderes Resultat erhalten. Es gestand diese Lösung nach einiger Zeit zu einer gallertartigen Masse, aus der sich aber nichts Festes von Flüssigem trennen liess. Als dann die Masse im Vacuum vollkommen eingetrocknet war, lieferte sie beim Behandeln mit kaltem Wasser, in dem sie sich zum grössten Theil auflöste, wieder m-Nitrobenzamid und nitrobenzoësaures Natron.

---

das Dibenzoyl-Natriumimid stehen, hat Dr. Langen veranlasst, die Versuche der genannten Chemiker zu wiederholen. Indem ich auf die ausführlichen Angaben in Langen's Inaug.-Dissertat. S. 26—30 verweise, hebe ich hier nur hervor, dass ein Natriumsalz in fester Form zu isoliren auch mit dem Dibenzoylimid nicht gelingt. Das letztere Imid unterscheidet sich von der nitrirten Verbindung durch seine weit grössere Löslichkeit in verdünnten Alkalien, so dass man eine Lösung in zweiprocentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Schütteln erhält. In dieser Lösung ist, wie man an der auf Salzsäurezusatz erfolgenden Ausscheidung erkennt, zunächst noch der grösste Theil des Imids als solches, d. h. unverseift, enthalten. Beim Stehen aber nimmt die Menge desselben immer mehr ab, und nach sechsstündigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur — schneller beim Erwärmen — erfolgt überhaupt beim Ansäuern eine Abscheidung von Imid nicht mehr. In fester Form ein Natriumsalz des Dibenzoylimides zu erhalten, erscheint hiernach unmöglich, man erhält stets nur ein Gemenge von Benzamid und benzoësaurem Natron.

Das Di-Metanitrobenzoyl-imid schmilzt, wie bereits erwähnt, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmung bei 199°; bei längerem Erhitzen auf 120° kann es aber auch schon bei dieser Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim raschen Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt. In diesem Zustand schmilzt die Substanz bei noch niedrigerer Temperatur, so dass der Schmelzpunkt sogar auf 80° herabgedrückt werden kann.

Mit den aus Acetonlösung gezogenen Krystallen hat Dr. C. C. Stuhlmann die folgenden Messungen ausgeführt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2{,}3994 : 1 : ?$$
$$\beta = 120° 15'.$$

Beobachtete Formen:

{001} 0 P, {110} ∞ P, {100} ∞ P̄ ∞.

Bis 5 Mm. grosse, farblose, dünne Tafeln, die häufig auf {001} Streifungen parallel den äusseren Umrissen zeigen.

Unter den beobachteten Flächen konnte keine zur Berechnung der c-Axe dienen.

	Gemessen:	Beobachtet:
(100) : (110) =	*64° 14′	—
(100) : (001) =	59° 30′	59° 45′
(110) : (001) =	*77° 21′	—

Auf {001} tritt eine Axe aus. Die Axenebene ist die Symmetrieebene.

Paranitrobenzonitril stimmt in seinem Verhalten zu Schwefelsäurehydrat noch vollkommen mit seinem Meta-Isomeren überein: Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen entsteht in guter Ausbeute durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser das schon bekannte Paranitrobenzamid vom Schmelzpunkt 198°, wie durch seine anderen Eigenschaften, namentlich durch seine Ueberführung in die bei 238° schmelzende p-Nitrobenzoësäure und Ammoniak beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure charakterisirt. — Wesentlich anders dagegen, wie die Metaverbindung, verhält sich das Paranitrobenzonitril beim Zusammenkommen mit der rauchenden Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845, welche zur Gewinnung des Kyaphenins aus dem nichtnitrirten Benzonitril dient. Zwar erfolgt die Auflösung der p-Nitroverbindung in dieser Säure kaum unter bemerkbar grösserer Wärmeentwicklung, wie in den anderen Fällen, und auch die Entwicklung von schwefliger Säure fällt

gegenüber den bei dem m-Nitrobenzonitril beobachteten Erscheinung nicht auf. Erst wenn nach Verlauf einiger Stunden die mittlerweile beim Stehen nun auch tief dunkel gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser eingetragen wird, dann lässt sich nicht mehr verkennen, dass in diesem Falle zweifellos eine weit tiefer eingreifende Reaction stattgefunden hat, als der Bildung eines Dibenzoyl-imides entspricht. In einer dunkelbraun gefärbten Lösung erhält man einen schwarzen, klumpigen Niederschlag ausgeschieden, der beim Behandeln mit den verschiedenen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. wohl dünne braune Lösungen entstehen lässt, aus diesen aber etwas Krystallinisches zu erhalten nicht gestattet, sondern immer wieder nur zu braunen, schmierigen Produkten führt. Auch durch Sublimation lässt sich eine zur Untersuchung geeignete Substanz aus diesen Abscheidungen nicht gewinnen. — Zur weiteren Untersuchung der noch in der stark schwefelsauren Lösung enthaltenen Produkte wurde zunächst durch Neutralisation mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt. Die vom gefällten schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Lösung zeigte deutlichen Baryumgehalt und lieferte nach dem Einengen bei einer gewissen Concentration Krystallnadeln von p-Nitrobenzamid in verhältnissmässig recht bescheidener Menge. Eine Sulfonsäure, wie anfangs vermuthet war, findet sich nicht vor, dagegen erhält man schliesslich die charakteristischen Krystalle von Baryumnitrat und damit ist festgestellt, dass das Paranitrobenzonitril schon durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte bis zur Abspaltung von Salpetersäure zersetzt wird, also diese tiefgehende Zersetzung erleidet unter Umständen, unter denen das Metanitrobenzonitril in das Di-Nitrobenzoyl-imid, das Benzonitril in Kyaphenin übergeführt wird.

In noch weit höherem Grade zeigt sich unter dem Einfluss von Schwefelsäure das

Orthonitrobenzonitril[1]) zersetzbar, denn diese Verbindung fällt etwa derselben tiefgehenden Zersetzung, welche das Paranitrobenzonitril, wie soeben beschrieben, durch rau-

[1]) Ueber die Darstellung dieser Verbindung, die übrigens keine besondere Schwierigkeit bietet, vergl. H. R. Langen, Inaug.-Dissert. S. 40.

chende Schwefelsäure erleidet, schon unter der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur anheim. Beim Eintragen des Orthonitrobenzonitrils in Schwefelsäurehydrat erhält man leicht und ohne auffallende Wärmeerzeugung eine klare, gelbe Lösung, die sich dann schnell bräunt und schon nach wenigen Stunden, jedoch ohne Entwicklung von schwefliger Säure, fast schwarz erscheint. Trägt man nun diese Reactionsmasse in kaltes Wasser ein, so entsteht ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag einer schwarzen Masse, die sich nach dem Abfiltriren der tiefbraunen Mutterlauge in allen Lösungsmitteln, ausser in concentrirter Schwefelsäure und in starken Alkalilaugen, nur sehr wenig löslich zeigt und die bis jetzt auf keine Weise in handliche Form gebracht oder in untersuchbare Produkte übergeführt werden konnte. — Aus der braunen Mutterlauge liess sich beim Verarbeiten in der oben beschriebenen Weise, nachdem die Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat entfernt war, wieder nur Orthonitrobenzamid und zwar in recht geringer Menge und salpetersaurer Baryt isoliren. Eine Sulfonsäure ist auch hier nicht entstanden und offenbar wird für das Orthonitrobenzonitril schon durch Schwefelsäurehydrat die gleiche tiefer gehende Zersetzung bewirkt, zu deren Bethätigung die Paranitro-Verbindung der rauchenden Schwefelsäure bedarf.

Da nach den vorbeschriebenen Beobachtungen immerhin die Auffassung als nicht ausgeschlossen erschien, dass zunächst auch das Orthonitrobenzonitril ganz ebenso, wie seine vorher besprochenen Stellungsisomeren, durch Schwefelsäurehydrat glatt in das entsprechende Benzamid übergeführt würde, und dass es erst das letztere, nämlich das Orthonitrobenzamid sein möchte, welches in Folge der zu langen Andauer der Einwirkung der tiefer gehenden Zersetzung anheimfällt, so wurde bei einer Wiederholung der Versuch früher unterbrochen. Dabei zeigte sich denn, dass unter diesen Umständen ein guter Theil des Nitrils unverändert geblieben war, während der Rest etwa in dem gleichen Verhältniss, wie bei dem zuerst beschriebenen Versuch das Ganze, einerseits als tiefer zersetzt, andererseits als nur in Orthonitrobenzamid übergegangen constatirt werden konnte.

Dass in der That die Entstehung der ersten gelben Lö-

sung nur auf einer mechanischen Auflösung des unveränderten Nitrils in der Schwefelsäure ohne jede chemische Veränderung beruht, geht zur Genüge aus der Thatsache hervor, dass nach den systematischen Versuchen von Dr. Langen noch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,75 (80% Hydrat, 20% Wasser) das Orthonitrobenzonitril beim Schütteln in der Kälte in reichlicher Menge auflöst und dass, während alle Lösungen in concentrirterer Säure beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Bräunung die beschriebene Zersetzung erleiden, diese Lösung auch nach tagelangem Stehen, abgesehen von einer geringen Braunfärbung, keine wesentliche Veränderung erlitten hat und daher beim Eintragen in kaltes Wasser fast die ganze Menge des aufgelösten Nitrils unverändert wieder ausscheidet. Wird die Lösung des Nitrils in solcher Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,75 längere Zeit auf 100° erwärmt, bis sie beim Eingiessen in kaltes Wasser direct einen Niederschlag nicht mehr giebt, so krystallisirt nach einiger Zeit eine geringe Menge von Orthonitrobenzamid in den nach dem Reinigen durch ihren Schmelzpunkt von 174° charakterisirten Nadeln aus. Durch Neutralisiren mit Ammoniak, Eindampfen der neutralen Flüssigkeit und Behandeln des auf diese Weise gewonnenen Krystallgemisches mit Alkohol lässt sich noch eine weitere Menge des Orthonitrobenzamids (vom Ammoniumsulfat getrennt) gewinnen. Immerhin ist die ganze Ausbeute eine verhältnissmässig geringe und zudem bedarf das Präparat zur Reinigung von den gleichzeitig gebildeten Zersetzungsprodukten der mehrmaligen Umkrystallisation.

Weit besser gelingt die Ueberführung des Orthonitrobenzonitril in Orthonitrobenzamid unter Anwendung von Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6 (70% Hydrat und 30% Wasser). Von solcher Säure wird in der Kälte allerdings nur wenig Nitril aufgelöst, bei Wasserbadtemperatur aber geht die Auflösung des letzteren in etwa dem zehnfachen Volum der Schwefelsäure ohne wesentliche Zersetzung leicht zu einer klaren, gelben Flüssigkeit vor sich, die man nun nur noch kurze Zeit zum Sieden zu erhitzen braucht, um die glatte und vollständige Ueberführung des Nitrils in das Säureamid zu bewirken. Die Vollendung der Reaction dokumentirt sich wieder dadurch, dass beim Eintragen der gekochten Masse in kaltes

Wasser eine Ausscheidung nicht mehr erfolgt. Zur Gewinnung des Benzamids neutralisirt man die schwefelsaure Lösung besser, als mit Ammoniak, mit Kaliumcarbonat, fällt sodann das gebildete Kaliumsulfat mit Alkohol aus und gewinnt aus der von den Sulfatkrystallen getrennten Lösung das kaum gefärbte Orthonitrobenzamid fast rein in nahezu quantitativer Ausbeute. — Die langen, glasglänzenden, farblosen Nadeln schmelzen bei 174° und destilliren unzersetzt bei 317°.

Ist durch die beschriebenen Versuche der Nachweis geliefert, dass die drei nitrirten Benzonitrile durch rauchende Schwefelsäure nicht zu Kyapheninen polymerisirt werden können, sondern entsprechend der Reihenfolge Meta-, Para-, Ortho- immer leichter einer tiefergehenden Zersetzung durch Schwefelsäure anheimfallen, so muss andererseits bemerkt werden, dass auch die Ueberführung des einfachen Benzonitrils in Kyaphenin durch rauchende Schwefelsäure, wenigstens so, wie wir diese Reaction studirt haben, durchaus keine glatte, auch nur annähernd quantitativ verlaufende ist, sondern dass wir wohl bei keinem Versuch mehr wie höchstens 10% Kyaphenin zu gewinnen vermochten, während der weitaus grösste Theil des Benzonitrils in sauerstoffhaltige Verbindungen: Dibenzoylimid, Benzamid etc. übergeführt wird und demnach unter der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auch Veränderung unter Wasseraufnahme in demselben Sinne, wie die drei nitrirten Benzonitrile, erleidet.

Die andere, von Cloëz[1]) zur Darstellung des Kyaphenins aus Benzonitril angegebene, Methode mittelst Natriums haben wir bisher nur in ätherischer Lösung und hauptsächlich mit der m-Nitroverbindung versucht. Die letztere wurde in der zureichenden Menge absoluten Aethers gelöst, mit etwa $^1/_4$ ihres Gewichts in dünne, blanke Scheiben geschnittenen Natriums versetzt und das Ganze 12 Stunden lang im Sieden erhalten, endlich noch verschieden lange Zeit sich selbst überlassen. Die Natriumstückchen haben ihren Glanz verloren, sind aber von einer nur so hauchdünnen, bräunlichen Haut überzogen, dass es nicht möglich ist, dieselbe zur Untersuchung

[1]) JB. 1868, S. 715.

zu bringen. Im Uebrigen wird beim Eindunsten der ätherischen Lösung das m-Nitrobenzonitril unverändert bei 118° schmelzend wiedererhalten.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch die directe Nitrirung des m-Nitrobenzonitrils als solchen nicht gelingt. In rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 löst sich das Nitril leicht auf, fällt aber beim Eintragen dieser Lösung in Wasser wieder unverändert aus. Von der gleichen Wirkungslosigkeit zeigt sich ein Gemisch aus gleichen Theilen dieser rauchenden Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat selbst nach dem Steigern der Temperatur auf 100°. Erst wenn die Lösung des m-Nitrobenzonitrils in einem solchen Nitrirungsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt ist, wird die vollständige Nitrirung erzielt, zugleich aber ist dann auch stets die Verseifung des Nitriles erfolgt. Das einzige entstehende Produkt ist die (3—5)-Dinitrobenzoësäure vom Schmelzp. 202°. Und an diesem letzteren Resultat wird auch nichts geändert dadurch, dass man dem Nitrirungsgemisch Phosphorpentoxyd zusetzt, um die Verseifung zu verhindern. Allerdings wird unter diesen Umständen die Nitrirung schon durch zweistündiges Erhitzen auf 100° vollständig erreicht, aber die Verseifung ist wider alles Erwarten doch nicht unterdrückt, und es ist auch hier nur wieder die Dinitrobenzoësäure, kein Dinitrobenzonitril entstanden.

Ebenso zeigt das m-Nitrobenzonitril eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Brom. Nicht nur, dass von einer Bromirung nach den gewöhnlichen Methoden keine Rede ist, löst sich das Nitril in Brom leicht auf und krystallisirt auch nach längerem Kochen und nach dem Abdestilliren eines Theiles des Broms unverändert aus dieser Lösung wieder aus. Erst im geschlossenen Rohr, wenn die Temperatur über 200° steigt, tritt eine Einwirkung des Broms auf dieses Nitril ein, dann erfolgt aber auch, wie es scheint, schon bei 200°—220° eine complicirte tiefer gehende Zersetzung, deren verschiedenartige Produkte noch nicht näher untersucht sind.

In gleicher Weise, wie oben für die Nitroverbindungen beschrieben ist, wurde es auch mit verschiedenen Halogenderivaten des Benzonitriles versucht, dieselben zu den entspre-

chenden Kyapheninen zu polymerisiren. Diese Trimolekularisirung scheint jedoch, sobald am Benzolkern bestimmte Substituenten, oder vielleicht auch sobald überhaupt (?) solche vorhanden sind, nicht mehr einzutreten, wenigstens konnten wir auf diesem Wege bisher nicht ein einziges Produkt von der empirischen Zusammensetzung eines substituirten Nitriles erhalten, das sich auch nur entfernt durch die für das Kyaphenin so charakteristischen Eigenschaften (geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und hoher Schmelzpunkt) als ein Abkömmling desselben geltend machte. Ausführlicher auf diese Untersuchungen, die seit längerer Zeit wieder aufgenommen sind und gegenwärtig noch fortgesetzt werden, einzugehen, behalte ich mir für später vor. Hier möchte ich nur noch einige Thatsachen anführen, die, bei dieser Gelegenheit beobachtet, in einer anderen Hinsicht von Interesse sind.

Schon wiederholt ist von mir darauf hingewiesen worden, dass für substituirte Aniline, in denen die p-Stellung und die o-Stellungen zum Amidrest am Benzolkern in bestimmter Weise, namentlich zum Theil durch die Nitrogruppe besetzt sind, die Diazotirung in bemerkenswerther Weise erschwert wird, so dass sie unter Umständen nur durch Anwendung der energischsten Hilfsmittel (wie Lösung in Schwefelsäurehydrat) und selbst dann nur unvollständig erreicht werden kann. Es ist dieses Verhalten zuerst von Stavenhagen[1]) für das (4)-Nitro-(2—6)-Dichloranilin constatirt worden, für welches die Darstellung eines Diazoproduktes damals gar nicht, die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff aber nur in complexer Reaction mittelst Aethylnitrit im statu nascendi durchgeführt werden konnte. Später ist dieselbe Erscheinung von mir und Herbabny[2]) z. B. für das (6)-Nitro-(2)-Brom-p-toluidin und ausführlich von mir und Beysen[3]) für das (2—6)-Dinitro-p-toluidin beschrieben worden. Von Busch wurde zur Vervollständigung der früheren Beobachtungen noch das (6)-Nitro-(2—4)-Dibromanilin genauer untersucht, im Wesentlichen mit dem gleichen Resultat, wie es

---

[1]) Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1889, S. 17 ff. — Vergl. auch S. 47 ff.
[2]) Ann. Chem. 265, 370. [3]) Das. 266, 224.

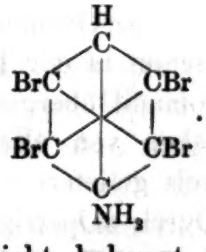
sich aus den Angaben Stavenhagen's folgert, d. h. die Diazotirung in salzsaurer Lösung ist nicht, in Schwefelsäurehydrat-Lösung kaum, höchstens ganz unvollkommen zu erreichen, während die Einführung von Wasserstoff an Stelle des Amidorestes durch Aethylnitrit im statu nascendi auch hier ziemlich glatt gelingt.

Dass das Pentabromanilin der Diazotirung unter den gewöhnlichen Umständen nicht zugänglich ist und durch Aethylnitrit nicht angegriffen wird, ist schon von Körner[1]) im Jahre 1875 festgestellt, und wir haben bestätigt, dass bei diesem Präparat auch die Anwendung von Schwefelsäurehydrat nichts hilft, ja dass ebenso Aethylnitrit im statu nascendi ohne Wirkung bleibt, resp. erst beim lange fortgesetzten Erhitzen der, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung zum Sieden eine offenbar tiefergehende Zersetzung hervorruft.

Die symmetrischen (2—4—6)-Trihalogen-Aniline dagegen setzen dem Diazotiren ähnliche Schwierigkeiten nicht entgegen und, wenn sie auch nicht in verdünnter Salzsäure ohne Weiteres umzusetzen sind, so lassen sie sich doch, ebenso wie die (2—6)- und die (2—4)-Dihalogen-Aniline, in salzsaurer Lösung unter den richtigen Verhältnissen glatt und ordnungsmässig diazotiren. —

Um so auffallender ist es, dass wir das (2—3—5—6)-Tetrabrom-Anilin, in dem die p-Stellung zum Aminrest von Wasserstoff eingenommen, also gar nicht substituirt ist, der Diazotirung etwa ebenso unzugänglich, wie das Pentabromanilin, fanden!

(2—3—5—6)-Tetrabromanilin:



Diese Verbindung ist bisher noch nicht bekannt. Wir haben sie dargestellt vom symmetrischen (1—2—4—5)-Tetrabrombenzol (Schmelzp. 175°) aus, indem wir dessen Mononitroderivat in der gewöhnlichen Weise reducirten.

---

[1]) JB. 1875, S. 344.

Das (2—3—5—6)-Tetrabrom-(1)-Nitrobenzol wird in guter Ausbeute und leicht rein erhalten, wenn man das Tetrabrombenzol in reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 löst, diese Lösung etwa 12 Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt und dann in Wasser giesst. — Salpetersäure vom spec Gew. 1,48 nitrirt auch in der Wärme gar nicht oder nur sehr langsam, während Säure vom spec. Gew. 1,52 in der Wärme zu bromärmeren Nebenprodukten führt.

Das sym. Tetrabromnitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, kleinen, glitzernden Blättchen, welche bei 168° schmelzen.

	Berechnet für $C_6HBr_4NO_2$:	Gefunden:
N	3,19	3,22 %.

Zur Reduction löst man die Nitroverbindung in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von conc. Salzsäure hinzu und trägt die berechnete Menge Zinnchlorür in kleinen Dosen ein. Nach sechsstündigem Erwärmen der Reactionsmasse auf dem Wasserbade wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol verjagt. Bei genügender Verdünnung der wässrigen Lösung scheint ein Zinndoppelsalz nicht zu existiren, — der erhaltene Niederschlag enthält das freie Tetrabromanilin und dieses wird aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 130° gewonnen.

	Berechnet für $C_6HBr_4 . NH_2$:	Gefunden:
Br	78,2	77,97 %
N	3,42	3,42 „ .

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird auch schon in der Kälte das Tetrabromanilin leicht und glatt in Bromanil übergeführt, und damit ist für die 4 Bromatome, abgesehen von allem anderen, auch der directe Stellungsnachweis geliefert.

Durch salpetrige Säure, selbst als dieselbe in Form einer kalt hergestellten Auflösung von Natriumnitrit in Schwefelsäurehydrat der Lösung des Anilins in demselben Lösungsmittel zugegeben wurde, konnte die Entstehung einer Diazoverbindung nicht constatirt werden, wenigstens liess sich mit der längere Zeit stehengelassenen Reactionsmasse unter keinen Umständen auch nur andeutungsweise die sonst so scharfe

Azofarbstoffreaction zur Wahrnehmung bringen, und ausserdem konnte schliesslich der grösste Theil des Tetrabromanilins unverändert wiedergewonnen werden. Erst wenn dasselbe mit dem Reactionsgemisch aus Alkohol, conc. Schwefelsäure und Natriumnitrit längere Zeit zum Kochen erhitzt war, dann stellten sich Umsetzungen, aber unverkennbar anderer Art ein. Eine einfache Entamidirung, d. h. ein einfacher Austausch des Amidrestes gegen Wasserstoff konnte auch so nicht erzielt werden.

Zieht man mit diesen Thatsachen das Verhalten der symmetrischen Trihalogen-Aniline in Vergleich, so muss es fast scheinen, dass in diesem Fall weniger die Stellung der negativen Elementaratome, als wie vielmehr die grössere Zahl derselben, ihre Anhäufung das Maassgebende ist, welches für die Nichtdiazotirbarkeit entscheidet. Den in dieser Hinsicht zunächst interessirenden Fragen, betreffs der anderen Tetrabrom-, sowie der Tetrachlor-Aniline, ferner der Trihalogen-Toluidine etc., aber auch einer Reihe von die Nitro-, resp. die Sulfon-Gruppe enthaltender Verbindungen, ist bereits zur experimentellen Beantwortung in meinem Institut näher getreten.

Wie aber hier die Umsetzungsfähigkeit der aromatischen Amine, soweit sie sich nach gewissen inneren Gleichgewichtsbeziehungen im Molekül regelt, für die praktische Darstellung der Säurenitrile auf diesem Wege bestimmte Grenzen setzt, ebenso zeigen andererseits auch diese Nitrile, was ihre Fähigkeit zu gewissen Umsetzungen anbetrifft, sich ausserordentlich verschieden je nach bestimmten Differenzen in ihren Zusammensetzungsverhältnissen. Und zwar bezieht sich das gerade ganz besonders auf die, die Nitrile als solche specifisch charakterisirende Eigenschaft, durch Aufnahme von Wasser über verschiedene amidartige Zwischenprodukte in die entsprechenden Säuren übergeführt zu werden. — Mit den jüngsten Publicationen von Küster und Stallberg[1]) über Cyanderivate des Mesitylens kennt man gegenwärtig im Ganzen 7 Nitrile, deren Verseifung bisher nicht ausgeführt ist, denn zu den 5, von den genannten Chemikern, a. a. O., aufgeführten Verbin-

[1]) Ann. Chem. 278, 209.

dungen kommen noch das Pentachlor- und das Pentabrom-Benzonitril[1]) hinzu. Ausserdem aber findet sich in unserer Literatur, z. B. in den oben citirten, von mir in Gemeinschaft mit Herbabny, Beck, Beysen etc. veröffentlichten Arbeiten eine ganze Anzahl von derartigen aromatischen Nitrilen beschrieben, deren Ueberführung in die Säuren nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure sich so bemerkenswerthe Schwierigkeiten entgegenstellen, dass wir zeitweise auch für einige von diesen an der Möglichkeit ihrer Verseifung zweifeln konnten.

Nach unseren mannigfaltigen Erfahrungen ist es in solchen Fällen zu empfehlen, resp. lässt es sich unter Umständen gar nicht umgehen, die Ueberführung des Nitrils in die Säure in zwei getrennte Vorgänge zu zerlegen. Die erste Umsetzung beschränkt sich dann auf die Erzeugung einer intermediären, amidartigen Verbindung (Imidsäureanhydrids, Dibenzoylimids oder Benzoylimids etc.) und wird am besten durch Schwefelsäure erzielt, wobei freilich alles darauf ankommt, für jeden einzelnen Fall die richtige Concentration der Schwefelsäure und die dazu gehörige Temperatur der Einwirkung herauszufinden, etwa in analoger Weise, wie es in den Eingangs mitgetheilten Untersuchungen über die drei Nitrobenzonitrile ausgeführt ist. Die zweite Phase der Hydrolyse, die eigentliche Spaltung in Ammoniak und Säure, ist dann bald besser mit Alkali, bald vortheilhafter mit Salzsäure zu bewirken und auch dazu ist im letzteren Fall unter Umständen noch Erhitzen im Rohr über 200° nöthig. — Eingehendere Mittheilungen werde ich folgen lassen, sobald die gegenwärtig noch in mancherlei Richtungen fortgesetzten Untersuchungen zum Abschluss gekommen sind.

Freiburg i. B., Februar 1895.

---

[1]) Ber. 16, 2885 u. 2892.

CLII. Meta-ana-Dichlorchinolin[1]);

von

Ad. Claus und **Alfr. Ammelburg.**

Die bisher noch nicht bekannte Verbindung ist von Ammelburg[2]) synthetisch aus dem 3—5-Dichloranilin dargestellt. Die Synthese verläuft normal und ergiebt 80%—90% Ausbeute. — Das Dichlorchinolin wird beim Uebertreiben mit Wasserdampf in Form von weissen, leichten Krystallflocken erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, glasglänzende Säulen, oder meist zu Büscheln gruppirte Nadeln liefern und ebenso zu langen, farblosen Nadeln sublimiren. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle ergab sich bei genauer, oftmals wiederholter Bestimmung zu 116°—117°, also bemerkenswerther Weise um 4°—5° höher liegend, als der der entsprechenden Dibromverbindung, da das m-ana-Dibromchinolin[3]) bei 112° schmilzt.

	Berechnet für $C_9H_5Cl_2N$:	Gefunden:
Cl	35,85	35,90 %.

Aus der Lösung in verdünnten, heissen Säuren krystallisirt die freie Base in Nadeln unverändert wieder aus, aus concentrirten Säuren kann man die Salze erhalten, — mit Salzsäure farblose, glänzende Tafeln und Prismen, die bei 216° schmelzen, mit Schwefelsäure grosse, glasglänzende Prismen, die gegen 81° im Krystallwasser, und nachdem sie bei 100° vorsichtig getrocknet sind, im entwässerten Zustand bei 162° schmelzen. — Das doppeltchromsaure Salz fällt aus der Lösung in Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumbichromat in Form von orangerothen, körnigen Krystallaggregaten, die nach dem Trocknen gegen 150° anfangen sich zu zersetzen und bei 159° schmelzen.

Das Platindoppelsalz, $(m\text{-ana-}Cl_2C_9H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus der warmen Lösung der Base in conc. Salzsäure auf Zusatz einer conc. Platinchloridlösung in Form eines schweren

---

[1]) Fortsetzung von dies. Journ. [2] **48**, 179, 285; **49**, 378, 526; **50**, 29.

[2]) Alfred Ammelburg, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891. S. 8ff.

[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 29.

krystallinischen Pulvers, das aus kleinen, kurzen Nädelchen besteht. Sind die Reactionslösungen nicht genügend concentrirt, so fallen Gemische dieses Doppelsalzes mit dissociirter Base aus, und beim Waschen mit verdünnterer Salzsäure tritt die Dissociation des Salzes gleichfalls ein. — Nach dem Trocknen, am besten über Kalk unter der Glocke, ist das Platindoppelsalz sehr beständig, bis 290° kann es erhitzt werden, ohne scheinbar Veränderung zu erleiden, erst gegen 300° tritt dieselbe ein, indem das Salz sich schwarz färbt und verkohlt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,38	24,37 %.

Das Jodmethylat, m-ana-$Cl_2.C_9H_5N\langle^{J}_{CH_3}$, bildet sich leicht und quantitativ bei dreistündigem Erhitzen der Ingredientien auf 120° im Rohr. In kochendem Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, kann aber aus solchen Lösungen immer nur in der einen Form von dünnen, langen, gelben Nadeln erhalten werden und unter keinen Umständen gelingt es, die zweite Form, die blutrothen platten- oder prismenförmigen Krystalle zu erhalten, welche für das Jodmethylat des correspondirenden m-ana-Dibromchinolins, wie früher[1]) ausführlich beschrieben ist, die beständige Modification bilden, in welche die hellgelben, nur beim raschen Abkühlen der kochendheissen Lösung zu erhaltenden, nadelförmigen Krystalle beim ruhigen Stehen von selbst übergehen. Nach der vorläufigen Untersuchung, welche Hr. Prof. O. Lehmann auszuführen die Güte hatte, sind die gelben, nadelförmigen Krystalle der beiden Jodmethylate anscheinend in allen Verhältnissen mischbar (isomorph), andererseits aber scheint eine rothe Modification des Dichlorchinolinjodmethylates nicht zu existiren, denn wenn man in den gelben Krystallbrei dieser Verbindung einen rothen Krystall der Bromverbindung bringt, so verhalten sich die Krystalle durchaus indifferent, während unter den gleichen Umständen ein in den gelben Krystallbrei des Dibromchinolinjodmethylates gebrachter rother Krystall sich auf Kosten dieser gelben Krystalle schnell vergrössert und bald

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 30.

einen krystallfreien Hof um sich veranlasst hat. Bringt man den rothen Krystall in einen gelben Krystallbrei von Mischkrystallen der Chlor- und Brom-Verbindung, so bildet sich ebenfalls ein Hof, allein die Anätzung erfolgt um so langsamer, je mehr die Chlorverbindung in den Mischkrystallen vorherrscht.

Die Krystalle des m-ana-Dichlorchinolinjodmethylates enthalten, wie durch wiederholte Bestimmungen festgestellt ist, kein Krystallwasser. Für die isomorphen, gelben Krystalle des Dibromchinolin-jodmethylates, mit denen sich direct eine Wasserbestimmung ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht ausführen lässt, wird nach dem Obengesagten das Gleiche angenommen werden müssen, und da für die rothen Krystalle wieder direct durch die Analyse festgestellt ist, dass sie wasserfrei sind, so kann die Verschiedenheit der beiden Modificationen nicht auf den Krystallwassergehalt der einen zurückgeführt werden. Dem gegenüber aber muss die Beobachtung Lehmann's von besonderem Interesse erscheinen, dass, wie sich unter dem Mikroskop zeigt, die Umwandlung der gelben, labilen Krystalle der Bromverbindung in die rothen stets nur durch Vermittlung des Lösungsmittels in nicht umkehrbarer Weise, niemals direct im festen Zustand stattfindet. — Die Untersuchungen über diese Verhältnisse werden fortgesetzt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 255°—257°. Die Jodbestimmung liess finden:

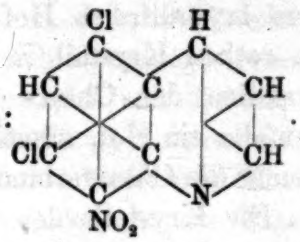
	Berechnet: für $C_9H_5Cl_2N \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J	37,3	37,4 %.

Das Chlormethylat: m-ana-$Cl_2 \cdot C_9H_5N\langle^{Cl}_{CH_3}$, durch Umsetzung der Jodverbindung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt aus wässriger Lösung in leicht löslichen, farblosen Nadeln. Es wurde dargestellt zur Gewinnung des

Platindoppelsalzes, $(m\text{-ana-}Cl_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe, das Auswaschen mit Wasser oder Alkohol unverändert vertragende Krystallnadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,5	23,5 %.

o-Nitro-m-ana-dichlorchinolin:



Die Nitrirung des m-ana-Dichlorchinolins geht sehr leicht und glatt sowohl mit rauchender Salpetersäure allein, wie mit Salpeter-Schwefelsäure vor sich, am besten unter schliesslicher Erwärmung der Reactionsmasse auf dem Wasserbad. Das durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Produkt bildet bei richtig geleiteter Nitrirung weisse Flocken, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Präparat in derben, farblosen, glasglänzenden Tafeln vom Schmelzp. 168,5° liefern. Die Nitroverbindung ist in kaltem Alkohol recht wenig, in heissem mehr löslich; in Aether und Chloroform löst sie sich leicht und krystallisirt aus ersterem in farblosen Tafeln, aus letzterem in Primen; in kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist sie sehr wenig löslich, man erhält sie daher aus der Reactionsflüssigkeit bei ihrer Darstellung durch Fällen mit Wasser vollständig ausgeschieden, aus den Mutterlaugen entsteht, wenn die Nitrirung richtig verlaufen ist, durch Ammoniak keine Abscheidung mehr. In concentrirten Mineralsäuren ist sie ebenfalls, namentlich in der Hitze leicht löslich, scheidet sich aber aus diesen Lösungen wieder als freie Base ab; ein einfaches Salz zu bilden, ist das m-ana-Dichlorchinolin nach Aufnahme der Nitrogruppe nicht mehr fähig. In gleicher Weise sind additionelle Verbindungen mit Halogenalkylen nicht mehr herstellbar: Ein Gemisch des Nitrodichlorchinolins mit Jodmethyl lieferte nach sechsstündigem Erhitzen im Rohr auf 150° keine Spur eines Methylates. — Die volumetrische Stickstoffbestimmung der Nitroverbindung ergab:

	Berechnet für $Cl_2 . NO_2 . C_9H_4N$:	Gefunden:
N	11,5	11,46 %.

Das Platindoppelsalz,

$$(o\text{-}NO_2\text{-}m\text{-}ana\text{-}Cl_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

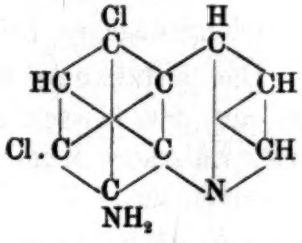
die einzige, in fester Form erhältliche Salzverbindung wird erhalten durch Vermischen der heissen, concentrirten Lösungen

einerseits der Nitroverbindung, andererseits des Platinchlorides in rauchender Salzsäure. Das als schweres, gelbes Pulver ausfallende Salz erscheint unter dem Mikroskop homogen gebildet aus kleinen, glänzenden Nadeln. Es ist ausserordentlich unbeständig und dissociirt schon beim Zusammenkommen mit Salzsäure von mittlerer Concentration. Um es analysenrein zu erhalten, saugt man es auf einem Platinconus ab und trocknet das auf einen Thonteller gebrachte Pulver über Aetzkalk im Exsiccator. Während das noch nicht ganz trockne Salz beim Erhitzen auf 100° Zersetzung erleidet, beginnt das trockne Präparat beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen erst bei 230° sich zu zersetzen und schmilzt bei 255°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,9	21,9 %.

---

o-Amido-m-ana-dichlorchinolin:



Die Reduction der Nitroverbindung bereitete anfangs, solange sie mit Zinnchlorür ausgeführt werden sollte, Schwierigkeiten, insofern es nicht gelang, aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Reactionslösung ein reines Produkt zu erhalten. Sehr gut dagegen stellten sich die Resultate bei der Reduction mit Zinkstaub. Dazu wird feingepulverte Nitroverbindung mit einem grossen Ueberschuss von gutem Zinkstaub mit Wasser zu einem Brei angerieben und unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und fortwährendem Rühren etwa eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Die danach möglichst zur Trockne gebrachte Reactionsmasse wird in einem Extractionsapparat mit Aether extrahirt und der aus dem Aetherextract nach dem Eindunsten gebliebene Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Aus Aether krystallisirt diese Amidoverbindung in prachtvollen, bis zu einem halben Zoll langen, kräftigen Säulen, welche anfangs farblos, am Licht ein bräunlichgelbe, topasartige Färbung annehmen.

	Berechnet für $C_9H_6Cl_2N_2$:	Gefunden:
N	13,15	13,29 %
Cl	33,33	32,98 „ .

In Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in kochendem Wasser etwas, in kaltem Wasser kaum löslich, wird die Verbindung von verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung mit intensiv rother Farbe aufgenommen. Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Der Schmelzpunkt dieses o-Amido-m-ana-dichlorchinolins ist 125°, fällt also mit dem des correspondirenden o-Amido-m-ana-dibromchinolins, das bei 127° schmilzt, beinahe zusammen, während die Schmelzpunkte der o-Nitroderivate der beiden m-ana-Dihalogenchinoline andererseits Differenzen zeigen, wie man ihnen auch sonst gewöhnlich für die entsprechenden Chlor- und Brom-Produkte zu begegnen pflegt: o-Nitro-m-ana-dichlorchinolin nämlich schmilzt, wie oben angegeben, bei 168,5°, die entsprechende Bromverbindung dagegen bei 198°.

Das salzsaure Salz, $o\text{-}NH_2\text{-}m\text{-}ana\text{-}Cl_2 . C_9H_4N.HCl$, fällt aus der heissen Auflösung in möglichst wenig concentrirter Salzsäure beim Erkalten in schönen feurigrothen Krystallnadeln aus. Dieselben schmelzen bei 183°, doch ist beim Erhitzen auch schon vorher unter eintretender Zersetzung Verfärbung zu beobachten, wie das Salz auch beim Zusammenkommen mit Wasser oder mit Alkohol sofort Dissociation erleidet und damit deutlich zu erkennen giebt, dass auch in diesem Fall die in Orthostellung getretene Amidogruppe eine merkbare Erhöhung der basischen Eigenschaften des Chinolins, also in unserem Fall des m-ana-Dichlorchinolins, nicht bewirkt. — Das Gleiche zeigt sich auch in unverkennbarer Weise an dem

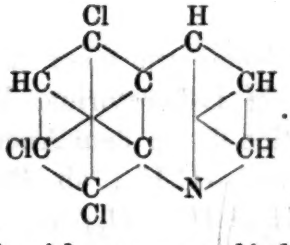
Platindoppelsalz, $(o\text{-}NH_2\text{-}m\text{-}ana\text{-}Cl_2.C_9H_4N.HCl)_2.PtCl_4$, das auch nur in stark salzsaurer Lösung und nur unter sorgfältiger Einhaltung der für die Darstellung und Isolirung der oben beschriebenen Platindoppelsalze gegebenen Vorsichtsmassregeln rein und frei von dissociirter Substanz erhalten wird. Das schwer lösliche, aus gelbrothen Krystallnadeln bestehende Pulver, wie es aus der heissen, salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid ausfällt, verträgt, solange es feucht ist, das Erhitzen auf 100° nicht, sondern zersetzt sich und lässt

die frei Base in schönen, farblosen Nadeln sublimiren. Das trockne Salz fängt, im Capillarrohr erhitzt, erst bei 230° an sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Pt	23,23	22,5	23,2 %.

Das Jodmethylat des o-Amido-m-ana-dichlorchinolin, o-NH_2-m-ana-Cl_2.$C_9H_4N\langle^{J}_{CH_3}$, entsteht nur recht schwer und in sehr geringer Ausbeute unter starker Verharzung, wenn man die Ingredientien im Rohr mehrere Stunden lang auf 95°—100° erhitzt. Bei höherer Temperatur verharzt Alles. — Das in der üblichen Weise gereinigte Jodmethylat krystallisirt in Form von gelben Nädelchen, die bei 154° schmelzen.

o-m-ana-Trichlorchinolin:



Die Diazotirung auch des o-Amido-m-ana-dichlorchinolins gelingt am besten in Schwefelsäure-Lösung (3,5 Grm. Amin, 6 Grm. Schwefelsäurehydrat und 100 Grm. Wasser) bei 0°. Nach 10—12stündigem Stehen wird die ganze Reactionsflüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Diazosulfat in die siedendheisse, frischbereitete Kupferchlorür-Lösung eingetragen und nach beendigterStickstoff-Entwicklung das Ganze der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei geht das in guter Ausbeute entstandene Trichlorchinolin leicht über und scheidet sich in der Vorlage in Gestalt kleiner, zu Flocken vereinigter, farbloser Nädelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol liefern dieselben das reine o-m-ana-Trichlorchinolin in prachtvollen, farblosen, unter Umständen 20 Cm. langen, gestreiften, kalisalpeterähnlichen Säulen von prachtvollem Atlasglanz.

Der Schmelzpunkt dieses Trichlorchinolins ist 150° und liegt also interessanter Weise wieder höher, und zwar um 9°

höher, als der des entsprechenden o-m-ana-Tribromchinolins (dies. Journ. [2] 50, 36), für welches der Schmelzpunkt zu 141° bestimmt ist. — Einen nicht unwichtigen Beitrag zu diesen merkwürdigen Schmelzpunkts-Verhältnissen verspricht die Untersuchung der je drei o-m-ana-ortsisomeren Chlordibrom- und Dichlorbrom-Chinoline, deren Darstellung soeben in Ausführung ist.

Freiburg i. B., Februar 1895.

Beiträge zur Kenntniss des Anethols;

von

C. Hell.

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren wurden in meinem Laboratorium Versuche unternommen, um die Constitution der in dem Anethol vorhandenen ungesättigten Seitengruppe $-C_3H_5$, ob Propenyl $-CH{=}CH.CH_3$ oder Allyl $-CH_2.CH{=}CH_2$, auf chemischem Wege experimentell festzustellen.

Diese Frage hat durch die neueren Untersuchungen von Eykmann[1]) über die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate und die Ermittlung der Unterschiede ihrer optischen Constanten, sowie die Mittheilung von Grimaux[2]), dass das Esdragonöl, in welchem man allgemein das Vorhandensein von Anethol constatirt zu haben glaubte, das isomere Esdragol enthält, eine Beobachtung, die schon früher von Schimmel und Co. gemacht wurde und in ihrem 17. Bericht vom April 1892 Erwähnung gefunden hat, worin, wie ich einer gütigen Mittheilung dieser Firma entnehme, die Identität des Anethols aus Esdragonöl mit dem Methylchavicol von Eykmann[3]) nachgewiesen wurde, ein weiteres Interesse erlangt.

---

[1]) Ber. 1890, 855.
[2]) Compt. rend. 117, 1089.
[3]) Ber. 1889, 2736.

Ich halte es daher für zeitgemäss, die bei diesen Untersuchungen erlangten Resultate, welche in einer Reihe von Dissertationen eine beschränkte Veröffentlichung erfahren haben, einem weiteren Leserkreise zugänglich zu machen, wenn auch diese Untersuchungen noch nicht zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind.

Der Gang der Untersuchung bestand im Allgemeinen darin, dass durch Anlagerung von Brom die ungesättigte Seitengruppe unempfindlicher gemacht, und die durch Oxydation daraus erhaltenen Produkte genauer untersucht wurden. Hierbei zeigte sich, dass durch Anwendung von Chromsäure in essigsaurer Lösung zunächst ein bromhaltiges Keton erhalten wurde, das wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit das Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Derivate bildete. Die weitere Oxydation dieses Ketons mit Chamäleon-Lösung führte jedoch zu widersprechenden Resultaten. Bei den ersten Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Gärttner ausgeführt hatte, wurde eine erhebliche Menge einer Ketonsäure erhalten, und ich war schon im Begriff, diese Thatsache als ein Argument zu Gunsten der Allylformel $-CH_2-CH=CH_2$ zu interpretiren, als bei Wiederholung der Versuche, die ich in besonders eingehender Weise durch Herrn Breuninger vornehmen liess, keine Spur dieser Ketonsäure mehr erhalten werden konnte, und auch bei späteren Versuchen war es mir nicht mehr möglich, das Auftreten dieser Ketonsäure zu constatiren. Das Anethol, dessen sich Breuninger und meine späteren Mitarbeiter bedienten, war durch fractionirte Destillation aus dem Sternanisöl abgeschieden, während das Anethol, welches Gärttner zu seinen Versuchen anwandte, aus den Vorräthen des Laboratoriums entnommen wurde, und keine nähere Bezeichnung seiner Abstammung besass.

Es lag somit der Gedanke nahe, dass das Anethol in zwei isomeren Formen in den verschiedenen Oelen auftritt, eine Annahme, die durch die oben angeführten Beobachtungen von Schimmel und Co., sowie von Grimaux eine wichtige Bestätigung erhält.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich das Allyl in Propenyl, wenigstens bei den aromatischen Derivaten, nach den Versuchen von Eykmann umzuwandeln vermag, machen diese

Untersuchungen besondere Vorsichtsmassregeln nöthig, ich glaube aber auf Grund meiner bisherigen Erfahrungen, bei dem Studium der Anetholabkömmlinge, berechtigt zu sein, die Bemerkung von Eykmann, dass es keine einfach chemische Beweisführung zur Ermittlung der Doppelbindung in der C_3H_5-Gruppe gäbe, für etwas zu weitgehend zu halten, und ich habe die Ueberzeugung, dass auf dem von mir angedeuteten Wege, zuerst Bromanlagerung und darauf folgende Oxydation, eine chemische Lösung dieses Problems möglich sein wird.

Untersuchungen in dieser Richtung, welche sich auf Anethole der verschiedensten Provenienz erstrecken, sind gegenwärtig in meinem Laboratorium in vollem Gang. Zunächst mögen jedoch die früheren Resultate, welche sich hauptsächlich auf das Anethol des Sternanisöls beziehen, in einer Reihe von Einzelmittheilungen Erwähnung finden.

1. Mittheilung.

C. Hell und G. Gärttner: Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol.

Schon Cahours[1]) hatte in den Jahren 1840 und 1842 Brom mit Anethol zusammengebracht und dabei Bromanisol, wie er glaubte, ein Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$, in grossen Krystallen erhalten. Wie später Ladenburg[2]) zeigte, vereinigt sich aber das Anethol in der Kälte mit Brom zu einem Dibromid, $C_{10}H_{12}OBr_2$. Es war daher vorauszusehen, dass die von Cahours erhaltene Verbindung nicht Tribromanethol, sondern ein Monobromanetholdibromid sein werde.

Lässt man Bromdämpfe von Anethol allmählich absorbiren, oder lässt man in eine Lösung von Anethol in etwa dem dreifachen Volumen absoluten Aethers Brom (2 Mol. oder mehr) vorsichtig und unter guter Kühlung eintropfen, so bildet sich als Hauptprodukt:

Monobromanetholdibromid, $C_6H_3Br(OCH_3)C_3H_5Br_2$, welches nach dem Verdunsten des Aethers in offenen Schalen als eine mit freiem Brom und Bromwasserstoff verunreinigte

[1]) Ann. Chem. 35, 321 u. 41, 61. [2]) Das. Suppl. 8, 87.

Krystallmasse hinterbleibt. Das erhaltene Produkt wird durch Anrühren mit kaltem Alkohol und Absaugen gereinigt, und die schon fast weisse Masse aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Anwendung von kochendem Alkohol ist zu vermeiden, da derselbe unter Entziehung von Bromwasserstoff einen nur schwierig krystallisirenden Körper erzeugt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther, schliesslich aus reinem, alkoholfreiem Aether wird die Verbindung vollkommen rein in derben, stark lichtbrechenden, zwischen 107°—108° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich auch sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}OBr_3$. Zwei Brombestimmungen ergaben 61,96 % und 62,21 % Brom; die obige Formel verlangt 62,02 %.

Beim Kochen mit Zinkstaub in ätherischer Lösung werden 2 Bromatome entzogen. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine rothbraune, harzige Masse, die nach einiger Zeit erstarrt und beim Auskochen mit Alkohol in ein weisses Pulver sich verwandelt.

Dasselbe enthält noch 34,04 % Brom; die Formel $C_{10}H_{11}OBr$ verlangt 35,24 % Brom.

Die Verbindung ist aber voraussichtlich nicht identisch mit dem Monobromanethol, sondern eine polymere Modification desselben, welche in Folge der Einwirkung des bei der Reaction entstandenen Zinkbromids sich gebildet hat. Ein derselben ähnliches Produkt wird auch erhalten, wenn man das mittelst concentrirter Schwefelsäure polymerisirte Anethol in ätherischer Lösung mit Brom behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine zähe, gelbliche Masse, welche Bromwasserstoff ausstöst und allmählich vollständig erhärtet. Dieselbe wurde gepulvert, mit Alkohol ausgekocht, und der unlösliche Rückstand in Aether gelöst, filtrirt und der Aether wieder verdunstet.

Der in Alkohol lösliche Theil ergab bei zwei Brombestimmungen 30,6 % und 31,1 % Brom, der in Alkohol unlösliche Theil, welcher, wie der bei der Reduction des Bromanetholdibromids mit Zinkstaub erhaltene, gegen 200° schmolz, enthielt 34,90 % u. 35,30 % Brom, während die Formel $C_{20}H_{22}Br_2O_2$, d. i. das Doppelte von $C_{10}H_{11}BrO$, 35,24 % verlangt.

Dadurch scheint uns die Identität der beiden Körper erwiesen. Es geht ferner aus diesem Versuche hervor, dass das

polymere Anethol nicht mehr im Stande ist, Brom zu addiren, sondern mit demselben nur noch ein Substitutionsprodukt zu geben.

Von besonderem Interesse ist aber das Verhalten des Monobromanetholdibromids bei der Oxydation.

Erhitzt man dasselbe mit einer, der Abgabe von 3—4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge in Eisessig gelöster Chromsäure im Wasserbad und nach Beendigung der ersten heftigen Reaction noch einige Stunden lang über freiem Feuer, so wird deutlich das Fortgehen von Brom beobachtet und nach dem Abdestilliren des meisten Eisessigs wird auf Zusatz von Wasser eine gelblich weisse, zähe Masse gefällt, welche nach eintägigem Stehen vollständig erstarrt. Dieselbe wurde mit Sodalösung ausgekocht, wobei nur ganz wenig in Lösung ging, und der gut ausgewaschene, etwas schmierige Rückstand mit Alkohol angerieben, gut abgesaugt und in heissem, schwer flüchtigem Petroleumäther gelöst, wobei eine schwarzbraune, zähe Masse hinterblieb. Beim allmählichen Erkalten desselben schied sich zuerst ein hellbraunes Oel aus, von welchem die noch etwas warme, klare Lösung abgegossen wurde, aus welcher nach dem vollständigen Erkalten gelblich gefärbte, warzenförmige Krystallaggregate sich abschieden.

Dieselben wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, und stellten dann schöne, glänzende, schwach gelblich gefärbte Blättchen dar. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden sie in Form feiner, weisser Nadeln erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 98°, ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas weniger leicht in Aether, sehr wenig in Methylalkohol, Weingeist und Petroleumäther. Aus Benzol und Aether krystallisirt sie in Krystalldrusen, aus Holzgeist und Alkohol in feinen Nadeln, aus Eisessig und Petroleumäther in Blättchen.

5 Brombestimmungen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate.

1. 0,203 Grm. Substanz gaben 0,237 Grm. AgBr, entsprechend 49,68 % Br.

2. 0,237 Grm. Substanz gaben 0,277 Grm. AgBr, entsprechend 49,74 % Br.

3. 0,2383 Grm. Substanz gaben 0,2775 Grm. AgBr, entsprechend 49,48 % Br.

4. 0,218 Grm. Substanz gaben 0,255 Grm. AgBr, entsprechend 49,77 % Br.

5. 0,237 Grm. Substanz gaben 0,276 Grm. AgBr, entsprechend 49,56 % Br.

Elementaranalyse:

0,3912 Grm. Substanz gaben 0,1165 Grm. H_2O und 0,533 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	37,26	37,16 %
H_{10}	3,11	3,31 „
Br_2	49,67	49,65 „ (im Durchschn.)
O_2	9,96	—
M	100,00	— %.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das Monobromanetholdibromid hat nach diesen Ergebnissen der Analyse in der Weise stattgefunden, dass Brom und Wasserstoff wegoxydirt und ein Sauerstoffatom dafür eingetreten ist. Es hat sich ein gebromtes Keton gebildet, dessen Constitution in nahem Zusammenhang mit derjenigen des Anethols stehen musste.

War das letztere, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegte, nach $C_6H_4.(OCH_3).CH:CH.CH_3$ zusammengesetzt, so musste das durch Einwirkung des Broms entstehende gebromte Dibromid der Formel $C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CHBr.CH_3$ entsprechen und das durch Oxydation daraus erhaltene Keton konnte entweder gleich

$$C_6H_3Br.(OCH_3).CO.CHBr.CH_3 \text{ oder}$$
$$C_6H_3Br.(OCH_3).CHBr.CO.CH_3$$

zusammengesetzt sein.

Hatte dagegen das Anethol die Formel

$$C_6H_4(OCH_3)CH_2.CH:CH_2,$$

so musste man das Bromanetholdibromid als

$$C_6H_3Br(OCH_3).CH_2.CHBr.CH_2Br$$

betrachten, und das durch Oxydation daraus gebildete Keton konnte nur nach der Formel $C_6H_3Br(OCH_3).CH_2.CO.CH_2Br$ zusammengesetzt sein.

Wie aus den weiter unten angeführten, bei der Oxydation des Ketons mit Chamäleonlösung erhaltenen Resultaten, Bildung einer Ketonsäure, $C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CO.COOH$,

neben Bromanissäure hervorzugehen schien, musste der letzteren Formel der Vorzug eingeräumt werden.[1])

Das aus dem Monobromanetholdibromid erhaltene bromhaltige Keton lässt, wie zu erwarten war, den Ersatz des in der Seitenkette befindlichen Bromatoms durch andere Radicale zu. Die alkoholische Lösung wird durch Zinkstaub theilweise entbromt, durch essigsaures Kali entsteht ein Acetylderivat, mit Ammoniak entsteht ein isoindolartiges Condensationsprodukt u. s. w.

Reduction des gebromten Ketons mittelst Zinkstaub.

Durch 2—3stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit Zinkstaub wird das Brom in der Seitenkette durch Wasserstoff ersetzt. Es bildet sich ein aus heissem Alkohol in sehr feinen, 2—3 Cm. langen, farblosen Nadeln krystallisirender Körper, welcher, wie das ursprüngliche Keton, bei 99° schmilzt und sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform löst, sich aber durch sein Aussehen und besonders durch seine Zusammensetzung wesentlich von diesem unterscheidet.

1. 0,2009 Grm. Substanz gaben 0,157 Grm. AgBr, entsprechend 33,25 % Br.
2. 0,212 Grm. Substanz gaben 0,163 Grm. AgBr, entsprechend 32,61 % Br.
1. 0,348 Grm. Substanz gaben 0,1545 Grm. H_2O u. 0,625 Grm. CO_2.
2. 0,403 Grm. Substanz gaben 0,1625 Grm. H_2O u. 0,724 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C_{10}	49,38	49,00	49,10 %
H_{11}	4,53	4,93	4,48 „
Br	32,92	32,93 (im Mitt.)	32,93 „
O_2	13,17	—	—
M	100,00	—	—

[1]) Diese Schlussfolgerung erwies sich, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, in der Folge als nicht zutreffend, indem aus dem ganz reinen Keton, das aus dem Anethol des Sternanisöls bereitet wurde, das Auftreten einer Ketonsäure nicht mehr beobachtet werden konnte. Es ist wahrscheinlich, dass das von Gärttner untersuchte Keton zwar der Hauptsache nach aus

$C_6H_3Br(OCH_3)CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_3Br(OCH_3)CO \cdot CHBr \cdot CH_3$

bestand, jedoch noch ein Isomeres beigemengt enthielt, wofür auch das Verhalten gegen Ammoniak zu sprechen scheint. C. H.

Diese Zahlen entsprechen somit der Formel

$C_6H_3(OCH_3)Br.CH_2.CO.CH_3$ oder

$C_6H_3(OCH_3)Br.CO.CH_2.CH_3$.

Einwirkung von essigsaurem Kali auf das gebromte Keton.

Wird das gebromte Keton mit der entsprechenden Menge essigsauren Kalis in alkoholischer Lösung einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich Bromkalium aus. Wenn sich diese Abscheidung nicht mehr vermehrt, wird abfiltrirt, der Alkohol dann ziemlich weit abdestillirt und der Rückstand durch Wasser gefällt. Der Niederschlag war zuerst ölig, erstarrte aber nach und nach vollständig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper theils in feinen, weissen Blättchen, theils in Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 82,5%—83°, lösen sich leicht in Eisessig, Aether, Petroleumäther und heissem Alkohol.

1. 0,2145 Grm. Substanz gaben 0,1345 Grm. AgBr, entsprechend 26,63 % Br.

2. 0,352 Grm. Substanz gaben 0,2205 Grm. AgBr, entsprechend 26,58 % Br.

Elementaranalyse:

0,3185 Grm. Substanz gaben 0,559 Grm. CO_2 und 0,132 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	47,84	47,80 %
H_{13}	4,32	4,60 „
Br	26,58	26,60 „ (im Mittel)
O_4	21,26	— „
M	100,00	—

Die Zahlen entsprechen somit der Formel:

$C_6H_3Br(OCH_3).C_3H_4O_2(C_3H_3O)$.

Durch Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali wurden braunrothe, krystallinische Körper erhalten, die aber noch nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung von Ammoniak auf das gebromte Keton.

Beim Erwärmen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Wasserbad löste sich das bromirte Keton auf, und nach dem Erkalten schieden sich neben einigen derberen, tief-

orangegelb gefärbten Krystallen, hauptsächlich gelblich weisse, undeutliche Kryställchen ab, welche nach dem Verdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade abgesaugt und zur Entfernung von Bromammonium mit Wasser behandelt wurden.

Die orangegelben Krystalle, deren Menge so geringfügig war, dass eine weitere Untersuchung nicht mit ihnen vorgenommen werden konnte, färben sich in Berührung mit Salzsäure roth, die andern werden von ihr nicht verändert, aber auch nicht gelöst.

Dieselben sind beinahe unlöslich in Alkohol und Petroleumäther, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Chloroform. In kaltem Eisessig lösen sich die orangegelben Krystalle mit schöner rother Farbe, die aber beim Erwärmen in Schmutzigroth übergeht; die andern Krystalle blieben ziemlich ungelöst, lösen sich aber in warmem Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten als kleine, schwach gelb gefärbte Krystalle abscheiden. Dieselben schmelzen bei 210°—211°.

0,2185 Grm. Substanz gaben 0,1695 Grm. AgBr, entsprechend 33,01 % Br.

Stickstoffbestimmung:

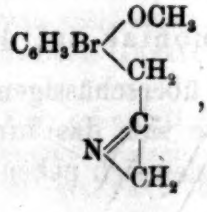
0,438 Grm. Substanz gaben 22,0 Ccm. N (reduc.), entsprechend 0,0276 Grm. N oder 6,31 %.

Elementaranalyse:

0,359 Grm. Substanz lieferten 0,153 Grm. H_2O u. 0,6585 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	50,00	50,02 %
H_{10}	4,17	4,73 „
N	5,83	6,31 „
Br	33,33	33,01 „ .

Diese Resultate der Analyse zeigen, dass nicht nur Brom gegen die Amidogruppe ausgetauscht ist, sondern dass ausserdem noch wie bei dem Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Phenacylbromid von Städel (Esobromacetophenon) Wasser ausgetreten ist, und dass ein dem Isoindol ähnliches Condensationsprodukt



,

beziehungsweise, da die Beobachtungen von V. Meyer und Treadwell die verdoppelte Molekularformel für derartige Condensationsprodukte wahrscheinlich machen, der Körper $C_{20}H_{20}Br_2N_2O_2$ entstanden ist.

Ueber die Natur des orangegelben in derben Krystallen sich abscheidenden Körpers konnten wir wegen der zu geringen Menge desselben noch keine sicheren Anhaltspunkte erhalten. Möglicherweise liegt hier das einfache Amidoderivat des gebromten Ketons vor, entsprechend der Beobachtung von V. Meyer[1]), dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenacylbromid neben Isoindol auch das Esoamidoacetophenon, $C_6H_5CO.CH_2.NH_2$, gebildet wird, andererseits ist es auch nicht ausgeschlossen, dass der orangegelbe Körper sein Entstehen der Beimengung eines isomeren Ketons verdankt.

Oxydation des gebromten Ketons mittelst Chamäleonlösung.

Den sichersten Aufschluss über die Constitution des gebromten Ketons hofften wir durch die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat zu erhalten. Während das Bromanetholdibromid durch Chromsäure in essigsaurer Lösung blos bis zu dem ketonartigen Körper $C_6H_3Br\overset{OCH_3}{C_3H_4BrO}$ oxydirt werden kann, eine weitere Oxydation aber sehr schwer vor sich geht, wirkt das Kaliumpermanganat in wässriger Lösung leicht noch weiter ein.

10 Grm. Substanz wurden mit einer 5procent. Lösung von übermangansaurem Kali über freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt. Nach Zusatz von 10 Grm. Kaliumpermanganat, was einer Zufuhr von 3 Atomen Sauerstoff auf die zur Oxydation verwendete Menge Keton entspricht, wurde noch bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt. Die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und das gebildete Kaliumsalz durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich sofort eine weisse, gallertartige Masse ausschied. Das Ganze wurde wieder filtrirt, die auf dem Filter zurückgebliebene Säure gut ausgewaschen und abgesaugt, mit Wasser ausgekocht, wobei sich

[1]) Ber. 1888, 1280.

aber nur ganz wenig löste, dann in siedendem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden. Zur weitern Reinigung wurde noch das Natriumsalz dargestellt und dann die daraus erhaltene Säure zur Analyse benutzt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure liegt etwas unter 214°, was gut mit dem angegebenen Schmelzpunkt von 213°—214° der gewöhnlichen Bromanissäure übereinstimmt.

0,240 Grm. Substanz gaben 0,195 Grm. AgBr, entspr. 34,56 % Br.
0,283 Grm. Substanz lieferten 0,095 Grm. H_2O u. 0,4335 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_8	41,56	41,76 %
H_7	3,03	3,73 „
Br	34,63	34,56 „
O_3	20,78	—
M	100,00	— .

Zur weiteren Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Säure wurde noch das durch Chlorbaryum aus der neutralen, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes in der Hitze gefällte, ein feines, weisses, krystallinisches Pulver bildende Baryumsalz analysirt. Dasselbe besitzt kein Krystallwasser.

0,239 Grm. Salz gaben, durch conc. Schwefelsäure im Platintiegel zersetzt und geglüht, 0,0925 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_7BrO_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	22,95	22,76 %.

Die Eigenschaften dieser bromirten Anissäure entsprechen somit denen der m-Bromanissäure,

$C_6H_3Br(OCH_3).COOH$ (COOH:Br:OCH_3 = 1:3:4),

welche von Lorrain[1]), Cahours[2]) und Salkowsky[3]) durch directes Bromiren der Anissäure, sowie von Schall und Dralle[4]) durch Oxydation von Monobromparakresolmethyläther erhalten wurde. Die abweichenden Angaben der beiden Letzteren bezügl. des Krystallwassergehaltes des Baryumsalzes ($3^1/_2$ Mol.) haben jedenfalls ihren Grund darin, dass dieselben die Fällung in der Kälte vorgenommen hatten, während wir in der Siedhitze gefällt haben.

---

[1]) Berzel. JB. 23, 421.
[2]) Ann. Chem. 56, 311.
[3]) Ber. 1874, 1013. [4]) Das. 1884, 2529.

Dadurch ist die Stellung des Bromatoms in dem cyklischen Theil der Verbindung festgestellt, es nimmt zu der Carboxylgruppe die Meta-, zur Methoxylgruppe die Orthostellung ein. Ueber die Stellung des Broms in der Seitenkette, wie über die Constitution der Ketongruppe überhaupt, mussten noch weitere Versuche unternommen werden.

Um festzustellen, ob sich bei der Oxydation mit der Chamäleonlösung Essigsäure gebildet hatte, wurde die von der ausgeschiedenen Bromanissäure abfiltrirte Flüssigkeit bis auf etwa $^1/_4$ abdestillirt, und das Destillat mit kohlensaurem Silber neutralisirt, die Lösung eingedampft und dabei nur eine verhältnissmässig kleine Menge von Silberacetat erhalten, jedenfalls nicht so viel, dass Essigsäure als ein Hauptprodukt der Oxydation hätte angenommen werden können. Dagegen schieden sich aus dem nach dem Abdestilliren der Essigsäure zurückbleibenden Rest feine Nadeln aus, deren Menge sich nach nochmaligem Concentriren vermehrte, und die durch Auflösen in Natriumcarbonat, Wiederabscheiden mit Schwefelsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden konnten. Man erhielt so feine, weisse Nädelchen, welche bei 78° schmolzen, und anscheinend wasserhaltig waren.

0,1895 Grm. Substanz gaben 0,1205 Grm. AgBr, entspr. 27,1 % Br.

Für die Säure von der Zusammensetzung

$$C_6H_3Br(OCH_3).CH_2.CO.COOH$$

berechnen sich 29,23 % Brom, für eine solche mit 1 Mol. Krystallwasser 27,48 % Brom.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhalten, ist löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln oder dünnen Blättchen.

Das exsiccatortrockne Salz verlor bei 120° noch 7,41 % Wasser, entsprechend einem Krystallwassergehalt von 3 Mol.

Der Baryumgehalt des wasserfreien Salzes betrug 19,65 %; die Formel $(C_{10}H_8BrO_4)_2Ba$ verlangt 20,11 % Ba.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass ausser m-Bromanissäure und etwas Essigsäure, noch eine bromärmere und sauerstoffreichere Säure gebildet wurde, welche wohl nicht anders als eine Ketonsäure von der Formel

$$C_6H_3Br(OCH_3).CH_2.CO.COOH$$

aufgefasst werden kann, und deren Bildung dafür spricht, dass

in dem zur Verwendung gekommenen Anethol wenigstens ein Theil der Formel $C_6H_4(OCH_3)CH_2 . CH{=}CH_2$ entsprochen haben muss. Das durch Einwirkung von Brom daraus entstehende Monobromanetholdibromid muss dann die Formel $C_6H_3Br(OCH_3) . CH_2 . CHBr . CH_2Br$ und das durch Oxydation mit Chromsäure daraus entstehende Keton die Formel $C_6H_3Br(OCH_3) . CH_2 . CO . CH_2Br$ besitzen, welches letztere bei weitergehender Oxydation mit Chamäleonlösung die Ketonsäure $C_6H_3Br(OCH_3) . CH_2 . CO . COOH$ geben kann.

Ist dagegen das Anethol nach der Formel

$$C_6H_4(OCH_3) . CH{=}CH . CH_3$$

zusammengesetzt, so wird das Monobromdibromid die Formel $C_6H_3Br(OCH_3) . CHBr . CHBr . CH_3$ und das Keton entweder

$$C_6H_3Br(OCH_3) . CO . CHBr . CH_3 \text{ oder}$$
$$C_6H_3Br(OCH_3) . CHBr . CO . CH_3$$

besitzen, und das Auftreten einer Ketonsäure bei weiterer Oxydation wird kaum möglich sein.

Nun hat sich in der That im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen gezeigt, dass aus dem zwischen 228°—232° siedenden Anethol des Sternanisöls ein Monobromdibromid erhalten wurde, aus welchem auch bei Anwendung viel grösserer Mengen keine Ketonsäure durch Oxydation erhalten werden konnte. Für dieses Anethol ist daher die letztere Formel zu Grunde zu legen, welche bisher allgemein dafür angenommen und auch durch andere Beziehungen gestützt wird.

In Betreff der Constitution des aus diesem Anethol erhaltenen gebromten Ketons handelt es sich noch darum, welche von den beiden oben angegebenen Formeln die zutreffende ist.

Stuttgart, techn. Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

Oxydationsversuche mit einigen durch die Einwirkung von ortho-, resp. para-Toluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhaltenen Derivaten;

von

J. Troeger und P. W. Uhlmann.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Von den drei isomeren Toluolsulfonchloriden sind in den letzten Jahren durch die Fabrikation des Saccharins oder Benzoësäuresulfinids die ortho- sowie die para-Verbindung zur Bedeutung gelangt. Beide Chloride geben mit Ammoniak Amide von der Formel $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\CH_3\end{cases}$. Besonders interessant ist das Verhalten dieser Amide gegen oxydirende Agentien. Während nämlich, wie eigene Versuche zeigten, das para-Toluolsulfonamid nur sehr schwer zur p-Sulfamidbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases}$, durch Kaliumpermanganat oxydirt wird, leichter aber dieselbe Umsetzung durch ein Gemisch von Kaliumdichromat[1]) und Schwefelsäure erfährt, zeigt das o-Toluolsulfonamid ein sehr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation. Hier gelingt die Oxydation leicht und es entstehen, je nach den Bedingungen, in alkalischer Lösung durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat oder von Ferricyankalium o-Sulfamidbenzoësäure[2]), $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases}$, in saurer Flüssigkeit durch Kaliumpermanganat o-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\\COOH\end{cases}$, und in neutraler Flüssigkeit das Anhydrid der o-Sulfamidbenzoësäure, das sogen. Saccharin[3]), $C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}NH$.

Ausser den oben erwähnten Amiden, dem o- und p-Toluol-

[1]) Noyes. Am. 7, 145. [2]) Das. 8, 178.

[3]) C. Fahlberg u. Ira Remsen. Ber. 12, 469; C. Fahlberg u. R. List, Ber. 21, 242.

sulfonamid finden sich in der Litteratur noch Anilide[1]) und Toluidide[2]) der Toluolsulfonsäuren verzeichnet, mit denen bisher unseres Wissens keine Oxydationen ausgeführt sind.

Wir haben es uns deshalb zur Aufgabe gemacht, noch weitere substituirte Toluolsulfonamide darzustellen und diese sowie die vorerwähnten Anilide in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen. Es waren danach, sofern bei der Oxydation nicht Spaltungen eintreten, substituirte Sulfaminbenzoësäuren zu erwarten und vielleicht bei den Versuchen der Orthoreihe Substitute des Sacharins, ähnlich demjenigen, welches von Fahlberg und List[3]) schon auf anderem Wege, z. B. durch die Einwirkung von Halogenalkyl auf das entwässerte Natriumsalz des Benzoësäuresulfinids dargestellt worden ist. Die nachfolgend aufgeführten Versuche sind in der Hauptsache Oxydationsversuche mit den Condensationsprodukten des p-Toluolsulfonchlorids und den Amidokörpern; die gleichzeitig mit dem o-Chlorid geplanten Versuche mussten vorläufig noch unterbleiben, da sich bei Darstellung der entsprechenden Condensationsprodukte Schwierigkeiten in den Weg stellten, die vor der Hand uns verhinderten, diesbezügliche Oxydationen auszuführen.

Es mögen daher nur insoweit die Versuche angeführt sein, als sie als völlig vollendet uns vorliegen.

Anilide der ortho- und para-Toluolsulfonsäure.[4])

Die vorgenannten Anilide[5]), welche von F. Müller schon dargestellt und näher charakterisirt sind, wurden von uns behufs

[1]) F. H. J. Müller u. F. Wiesinger, Ber. 12, 1848. [2]) Das.

[3]) C. Fahlberg u. R. List, Ber. 20, 1598.

[4]) Bei dieser Gelegenheit möchten wir auf eine interessante Eigenthümlichkeit des reinen p-Toluolsulfonchlorids aufmerksam machen. Das aus Aether in schönen Krystallen sich abscheidende Chlorid zeigt, sofern die Krystalle gut ausgebildet sind, selbst in der ätherischen Mutterlauge beim Zerdrücken mit einem Metallspatel starkes Leuchten. Diese Erscheinung war so deutlich, dass sie selbst an einem etwas trüben Wintermorgen, also ohne jedweden Ausschluss von directem Tageslicht beobachtet werden konnte. Auch beim Schütteln des in einem Gefässe befindlichen, frisch umkrystallisirten Körpers trat oben beschriebene Erscheinung ein. Schon nach kurzem Stehen der Chloridkrystalle verlieren sie diese Eigenthümlichkeit wieder.

[5]) Müller, Ber. 12, 1348.

weiterer Oxydation in nachfolgender Weise gewonnen. Je 10 Grm. des Chlorids und 10 Grm. Anilin liessen wir in ätherischer Lösung auf einander einwirken, wobei schon in der Kälte lebhafte Reaction unter Abscheidung von salzsaurem Anilin eintrat. Da beim Erhitzen der ätherischen Flüssigkeit heftiges Stossen auftrat, so wurde das Ganze nach Abdunsten des Aethers zur völligen Umsetzung noch einige Stunden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, und dann die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedunstet. Entfernt man jetzt mittelst heissen Wassers das salzsaure Anilin, so hinterbleibt ein theilweise öliger Rückstand, der durch Aussüssen mit kaltem Alkohol sich von den hauptsächlichsten öligen Beimengungen befreien lässt. Zur weiteren Reinigung wurde das so erhaltene Rohprodukt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt und ergaben sich für beide Körper die von Müller angeführten Schmelzpunkte:

p-Toluolsulfonanilid, Schmelzp. 103°,
o-Toluolsulfonanilid, Schmelzp. 136°.

Die Oxydationsversuche mit den genannten Aniliden wurden für beide Körper in folgender Weise durchgeführt. Die feinzerriebenen Produkte wurden in heissem Wasser suspendirt, und nunmehr zu der auf dem Wasserbade erwärmten Suspension Kaliumpermanganatlösung unter jeweiligem starken Umschütteln hinzugefügt. Von Zeit zu Zeit muss die alkalisch werdende Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure neutralisirt werden. Es wurde nun so lange mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat fortgefahren (auf einige Gramm des Anilids waren bis zur vollständigen Oxydation, die zumal gegen Ende der Reaction, sehr träge von Statten ging, 1—2 Tage nöthig) bis eine auch nach längerem Erhitzen noch bleibende Röthung bemerkbar war. Nachdem das überschüssige Permanganat in bekannter Weise mit wenig Alkohol entfernt, wurde abfiltrirt, das Filtrat vom Manganschlamm stark mit Salzsäure angesäuert und dann ausgeäthert.

Diesbezügliche Versuche ergaben bei dem ortho-Toluolsulfonanilid nach dem Abdunsten des Aethers einen weissen Rückstand, der aus heissem Wasser wiederholt unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, alle die Eigenschaften des

ortho-Toluolsulfonamids besass. Schmelzp. 153°. Das Oxydationsprodukt aus para-Toluolsulfonanilid ergab den für das para-Toluolsulfonamid angegebenen Schmelzp. 137°.

Es war somit bei der Oxydation nur der Phenylrest verbrannt und die Umsetzung nicht in der erwarteten Weise eingetreten.

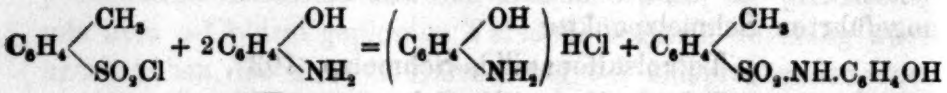
Zur weiteren Identificirung der oben angeführten Amide wurde der Stickstoffgehalt des p-Toluolsulfonamids bestimmt.

0,1225 Grm. Substanz gaben 8,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 755 Mm. Druck = 7,9 % N.

Berechnet für Toluolsulfonamid 8,18 % N.

Condensation von p-Toluolsulfonchlorid und p-Amidophenol.

Nach Analogie der obigen Versuche musste sich das Chlorid mit dem Amidophenol umsetzen gemäss der Gleichung:



Es wurden deshalb 2 Mol. des Amidophenols und 1 Mol. Chlorid in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade hinterblieb jetzt ein dunkelbrauner, überschmolzener Rückstand, der nach Zugabe von Wasser allmählich krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde er mit einer grossen Menge Wassers so lange erhitzt, bis das unter Wasser zu einer dunklen, öligen Masse zusammensinternde Produkt vollständig sich löste, dann das Ganze unter Zugabe von etwas Thierkohle noch einige Zeit erwärmt und rasch filtrirt. Schon aus dem ziemlich heissen Filtrat beginnt dann die Abscheidung des Reactionsproduktes in Krystallen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter jedesmaligem Zusatz von wenig Kohle gelang es schliesslich den Körper in schönen weissen Nadeln vom Schmelzp. 143° zu erhalten. Dass das von uns erwartete Condensationsprodukt vorlag, beweisen nachstehende analytische Resultate.

1. 0,278 Grm. Substanz gaben 0,1240 Grm. H_2O = 0,013777 Grm. H = 4,95 % u. 0,6090 Grm. CO_2 = 0,16600 Grm. C = 59,74 %.

2. 0,240 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 762 Mm. Druck 11,2 Ccm. feuchten Stickstoff = 5,35 %.

3. 0,3320 Grm. Substanz gaben 0,2780 Grm. $BaSO_4$ = 0,03818 Grm. S = 11,5 %.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2NHC_6H_4OH$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_{13}	156	59,32	59,74 %	—	—
H_{13}	13	4,94	4,95 „	—	—
S	32	12,16	—	—	11,5 %
O_3	48	18,29 %	—	—	—
N	14	5,32	—	5,35 %	—
	263	100,03 %	—	—	—.

Oxydationsversuche mit dem aus p-Toluolsulfonchlorid und p-Amidophenol erhaltenen Condensationsprodukte.

I. Oxydation in alkalischer Lösung. Einige Gramm des oben beschriebenen Condensationsproduktes wurden in einem grossen Kolben in viel heissem Wasser zur Lösung gebracht und dann Kaliumpermanganatlösung (5procent.) nach und nach unter häufigem starkem Umschütteln und Erwärmen hinzugefügt, bis bleibende Röthung eintrat. Nach einigen Stunden war die Reaction vollendet. Nachdem durch Alkohol der Permanganatüberschuss entfernt, wurde die vom Manganschlamm abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit auf ein kleineres Volumen eingedunstet, stark mit Salzsäure versetzt und das Ganze längere Zeit stehen gelassen. Hierbei schied sich ein weisser Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich als eine Säure erwies. In Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser ist sie löslich. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln lässt sie sich umkrystallisiren und zwar sind die aus wenig siedendem Wasser erhaltenen Krystalle schöne, fettig glänzende Blättchen, die ohne vorher zu schmelzen, zwischen 270° und 280° Zersetzung erfahren.

Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Produkts.

1. 0,2260 Grm. Substanz gaben 0,3480 Grm. CO_2 = 0,094909 Grm. C = 41,9 % u. 0,0745 Grm. H_2O = 0,008277 Grm. H = 3,66 %.

2. 0,2320 Grm. Substanz gaben 0,3567 Grm. CO_2 = 0,097282 Grm. C = 41,9 % u. 0,0742 Grm. H_2O = 0,008244 Grm. H = 3,55 %.

3. 0,2270 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 752 Mm. Druck 14,25 Ccm. feuchten Stickstoff = 7,07 %.

Diese Resultate stimmen aber auf die p-Sulfaminbenzoësäure.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{COOH}_{SO_2NH_2}$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_7	84	41,79	41,9	41,9 %	—
H_7	7	3,48	3,66	3,55 „	—
O_4	64	—	—	—	—
N	14	6,96	—	—	7,07 %
S	32	—	—	—	—
	201	—	—	—	—

Es war somit auch hier die Phenolgruppe vollständig bei der Oxydation verbrannt und das sich ergebende p-Toluolsulfonamid in die p-Sulfaminbenzoësäure durch Oxydation übergegangen.

Zu demselben Resultate führten auch Oxydationsversuche mit Chromsäure, nur war hierbei die Ausbeute der genannten Säure bedeutend geringer.

II. Oxydation in neutraler Lösung. Da die Oxydation in alkalischer Lösung die oben erwähnte Spaltung unter Zerstörung des Phenolrestes bedingt hatte, so versuchten wir weiterhin die Oxydation in neutraler Flüssigkeit durchzuführen, in der Hoffnung, dass hierbei obige Spaltung vermieden würde. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedensten Bedingungen erprobt, in allen Fällen gelangten wir jedoch zu demselben Resultate. Verhältnissmässig am glattesten gelang uns die Oxydation in neutraler Lösung, wenn wir, wie nachstehend verzeichnet, verfuhren. Das Condensationsprodukt aus p-Toluolsulfonchlorid und p-Amidophenol wurde in viel heissem Wasser gelöst und zu der in einem grossen Becherglase befindlichen Lösung Chamäleonlösung, sowie verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugelassen unter fortwährendem starkem Rühren, dabei immer beobachtend, dass die Flüssigkeit neutral blieb. Beide vorerwähnte Flüssigkeiten liessen wir aus Tropftrichtern je nach Bedarf zufliessen, während wir zum kräftigen Umrühren die von N. Witt in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschfift 1893, S. 1696 angegebene Rührvorrichtung benutzten. Auf diese Weise erhielten wir uns immer eine neutrale Flüssigkeit, die nach vollendeter Oxydation vom Manganschlamm abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit concentrirter Salzsäure ausgeäthert wurde. Der nach dem Abdunsten des Aethers verbleibende weisse Rückstand wurde dann wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um-

krystallisirt und ergab schliesslich den für das p-Toluolsulfonamid angegebenen Schmelzpunkt (137°).

Es war auch hier, trotzdem bei wiederholt angestellten Versuchen die grösste Sorgfalt darauf verwandt war, immer in genau neutraler Lösung zu oxydiren, die oben erwähnte Spaltung eingetreten, nur mit dem Unterschiede, dass das entstandene p-Toluolsulfonamid in neutraler Lösung nicht weiter oxydirt wurde.

Zur Identificirung des Amids wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche einen auf das Amid stimmenden Werth ergab.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2NH_2\end{cases}$ 8,18 % N.

0,2198 Grm. Substanz gaben 15,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 750 Mm. Druck = 8,23 %.

Condensation von p-Toluolsulfonchlorid und o-Amidophenol.

Die Condensation wurde ganz analog derjenigen mit p-Amidophenol ausgeführt. Das Reactionsprodukt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lieferte weisse Nadeln mit einem Stich ins Röthliche. In Alkohol, Aether, Essigäther ist es leicht löslich, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergiebt es den Schmelzpunkt 138°—139°.

Zur Bestätigung der Thatsache, dass auch hier die Umsetzung in dem bei dem p-Amidophenolderivat angedeuteten Sinne erfolgt, mögen nachstehende Analysen dienen.

1. 0,1901 Grm. Substanz gaben 0,4165 Grm. CO_2, entsprechend 0,11359 Grm. C = 59,47 % u. 0,0935 Grm. H_2O = 0,01039 Grm. H = 5,4 % H.

2. 0,3925 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 764 Mm. Druck.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.NHC_6H_4OH\end{cases}$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{13}	156	59,32	59,47 %	—
H_{13}	13	4,94	5,4 „	—
S	32	12,16 %	—	—
O_3	48	18,29 „	—	—
N	14	5,32	—	5,36 %
	263	100,03 %	—	—.

Oxydation in neutraler Lösung. Die Oxydation wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie oben beschrieben und ergab ein Reactionsprodukt, das nach wiederholtem Um-

krystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle das bei 137° schmelzende p-Toluolsulfonamid darstellte.

Bei Oxydation in alkalischer Flüssigkeit scheint auch hier, soweit der hohe Zersetzungspunkt der p-Sulfaminbenzoësäure allein massgebend sein kann, letztere sich zu bilden.

Condensation von p-Toluolsulfonchlorid mit m-Amidophenol.

Das Reactionsprodukt wurde in gleicher Weise erhalten wie die vorigen Condensationsprodukte und lieferte nach dem Umkrystallisen aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle schöne, weisse Nadeln vom Schmelzp. 157°.

Die Elementaranalysen bestätigten auch hier die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.NHC_6H_4OH\end{cases}.$$

1. 0,3077 Grm. Substanz gaben 0,6677 Grm. CO_2, entsprechend 0,1821 Grm. C = 59,18 % u. 0,1433 Grm. H_2O, entspr. 0,01592 Grm. H = 5,17 %.

2. 0,5745 Grm. Substanz gaben 27,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 745 Mm. Druck = 5,3 %.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,32	59,18 %
H	4,94	5,17 „
H	5,32	5,3 „.

Oxydation in neutraler Lösung. Auch hier entstand unter den oben schon erörterten Umständen wieder das bei 137° schmelzende p-Toluolsulfonamid.

Condensation von p-Toluolsulfonchlorid mit Phenylhydrazin.

Eine analoge Condensation ist von E. Fischer[1]) ausgeführt worden, indem er Benzolsulfonchlorid auf Phenylhydrazin einwirken liess und so zu dem Phenylbenzolsulfazid von der Formel $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$ gelangte.

Die Umsetzung von p-Toluolsulfonchlorid und Phenylhydrazin wurde von uns in gleicher Weise ausgeführt, indem wir $^1/_2$ Mol. des Chlorids und 1 Mol. Phenylhydrazin, beide in ätherischer Lösung auf einander einwirken liessen und nach Vollendung der Reaction den Aether verjagten. Der hierbei sich ergebende Rückstand wurde nunmehr zur Beseitigung des

[1]) E. Fischer, Ber. 8, 1007.

salzsauren Phenylhydrazins wiederholt mit Wasser ausgekocht, und der in Wasser unlösliche Antheil dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Weise gereinigte Condensationsprodukt zeigte den Schmelzp. 150°—151°.

Dass die Umsetzung zu dem Körper

$$C_6H_4(CH_3)SO_2NH.NHC_6H_5$$

geführt, bestätigen die nachstehend verzeichneten analytischen Resultate.

1. 0,1360 Grm. Substanz gaben 0,2952 Grm. CO_2, entsprechend 0,08051 Grm. C = 59,2 % u. 0,0800 Grm. H_2O, entspr. 0,00888 Grm. H = 6,53 %.

2. 0,2510 Grm. Substanz gaben 0,5522 Grm. CO_2, entsprechend 0,1506 Grm. C = 60,00 % u. 0,1260 Grm. H_2O, entspr. 0,0140 Grm. H = 5,57 %.

3. 0,2337 Grm. Substanz gaben 0,5061 Grm. CO_2, entsprechend 0,13803 Grm. C = 59,1 % u. 0,1165 Grm. H_2O, entspr. 0,01294 Grm. H = 5,54 %.

4. 0,2150 Grm. Substanz gaben 20,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 754 Mm. Druck = 10,91 %.

5. 0,2693 Grm. Substanz gaben 0,2470 Grm. $BaSO_4$ = 0,033923 Grm. S = 12,6 %.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2NH.NHC_6H_5$:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{13}	156	59,54	59,2	60,0	59,1 %	—	—
H_{14}	14	5,34	—	5,57	5,54 „	—	—
S	32	12,21	—	—	—	—	12,6 %
O_2	32	12,21	—	—	—	—	—
N_2	28	10,69	—	—	—	10,91 %	—
	262	99,99 %	—	—	—	—	—.

Die mit dem Phenylhydrazinderivat angestellten Oxydationsversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das möglichst fein zerriebene und in heissem Wasser suspendirte Condensationsprodukt unter kräftigem Umrühren und Erwärmen mit Kaliumpermanatlösung unter zeitweiligem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Röthung versetzt wurde. Leider war bei wiederholt angestellten Versuchen die Ausbeute an Oxydationsprodukt so gering, dass eine genauere Untersuchung unterbleiben musste. Vermuthlich dürfte aber auch hier, soweit die physikalischen Eigenschaften des Reactionsproduktes massgebend sein können, das obige Toluolsulfonamid entstanden sein.

Ueber den weiteren, bisher noch nicht völlig abgeschlossenen Theil unserer Arbeit, Versuche mit dem ortho-Chlorid, hoffen wir bald berichten zu können und behalten wir uns auch Versuche mit anderen Amidkörpern vor.

Braunschweig.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

IV.

1. Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitutionsprodukte des Benzols.

Hier interessiren uns vor Allem die Derivate des Benzols, bei denen zwei Wasserstoffatome durch die nämliche Gruppe ersetzt sind. In Betreff der Wasserlöslichkeit dieser Körper sind folgende Thatsachen bekannt:

100	Gew.-Thle.	der	Lösung	enthalten	bei	14°	0,54	Gew.-Thle.	O-Phtalsäure.
100	„	„	„	„	„	25°	0,013	„	„	I.-	„ .
100	„	„	„	„	„	—	fast unlöslich			T.-	„ .
100	„	„	„	„	„	20°	31,1	Gew.-Thle.	Brenzkatechin.
100	„	„	„	„	„	20°	63,7	„	„	Resorcin.
100	„	„	„	„	„	20°	6,7	„	„	Hydrochinon.
100	„	„	„	„	„	20°	23,8	„	„	M.-Phenylendiamin.
100	„	„	„	„	„	20°	3,7	„	„	P.-Phenylendiamin.

Da sich das Orthophenylendiamin aller Wahrscheinlichkeit nach in gleicher Weise wie das Brenzkatechin verhalten wird, kann wohl der Satz gelten, dass bei den Diamido- und Dioxybenzolen die Metaverbindungen weitaus am löslichsten sind; dann folgen die Orthoderivate. Auffallend gering ist die Wasserlöslichkeit der Paraverbindung. Diese ist auch bei den Benzoldicarbonsäuren am wenigsten löslich; dagegen zeigt hier die Orthophtalsäure eine grössere Löslichkeit als die Metaphtalsäure.

Nach der von mir gegebenen Benzolconfiguration dürfte ein Vergleich dieser Disubstitutionsprodukte mit einigen Methanderivaten von entsprechender Configuration wohl angebracht sein. Dazu eignen sich nun vor Allem die folgenden Dicarbonsäuren: Fumarsäure, Maleïnsäure und Acetylendicarbonsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben finden wir:

1 Thl. Fumarsäure ist löslich in 148,7 Thln. H_2O bei 16,5°.
1 „ Maleïnsäure „ „ „ 2 „ H_2O „ 10°.
Acetylendicarbonsäure ist sehr leicht löslich.

Nun entspricht die Fumarsäure, wie leicht aus Modellen ersehen werden kann, den Paradisubstitutionsprodukten, also hier etwa der Terephtalsäure. Bei beiden ist die „lösende Kraft" der Carboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig. Da nun sicherlich die beiden Gruppen dieselbe Bewegung ausführen, so wird, da jene sich in ihrer Wirkung beschränken oder fast vollständig aufheben, der Gesammteffect, d. h. die Löslichkeit nahezu gleich Null sein.

Dagegen lassen sich die Metaderivate mit der Maleïnsäure vergleichen. Bei dieser sowohl, wie etwa auch beim Resorcin oder Metaphenylendiamin sind die die Löslichkeit hervorrufenden Kräfte auf derselben Seite des Systems thätig, wir werden also hier den Gesammteffect derselben beobachten, da sie ja nicht in entgegengesetzter Richtung wirksam sein können. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringere Löslichkeit der Isophtalsäure gegenüber dem Orthoderivat durch den Raummangel verursacht sein, den die beiden Carboxylgruppen gegenseitig hervorrufen. Dadurch sind ihre Bewegungen behindert, und ist deshalb die Löslichkeit geringer. Auf diese beengende Wirkung durfte ich, meiner Benzolconfiguration entsprechend, wohl mit Recht die Thatsache zurückführen, dass die Isophtalsäure kein Anhydrid zu bilden vermag.

Für die Orthoverbindungen lässt sich nun auch der Vergleich mit Acetylendicarbonsäure durchführen. Betrachten wir die orthoständigen Kohlenstoffatome für sich, so ist leicht ersichtlich, dass zwei an den an Wasserstoff gebundenen Ecken sich befindende Radikale eine ähnliche Lage einnehmen wie bei der Acetylendicarbonsäure, mit dem geringen Unterschiede, dass bei dem Benzolderivat die beiden Kohlenstoffatome auf der Fläche der dreifachen Bindung, also der Tetraëderfläche, etwas verschoben sind. Dies, sowie der Umstand, dass nach der einen Seite hin sich noch ein Theil des für die Löslichkeit kaum in Betracht kommenden Moleküls erstreckt, kann wohl nicht eine irgendwie bedeutende Wirkung ausüben. Es scheint mir deshalb der Vergleich der Acetylendicarbonsäure mit den Orthoderivaten nicht allzu gezwungen zu sein, und glaube ich die Aehnlichkeit in den Lösungsverhältnissen zwischen den Disubstitutionsprodukten des Benzols und den oben

erwähnten Dicarbonsäuren der Methanreihe als Stütze der von mir gegebenen Benzolconfiguration betrachten zu dürfen.

2. Ueber die Acetylirung aromatischer Amidosulfosäuren.

Nach Versuchen von R. Nietzki und Th. Benckiser[1]) lassen sich die Natronsalze der Sulfanilsäure, Metamidobenzolsulfosäure, der Sulfosäuren von Ortho- und Paratoluidin, sowie der Naphtionsäure, leicht acetyliren, dagegen die freien Säuren nicht, mit Ausnahme der Orthotoluidinsulfosäure, die auch in freiem Zustande unschwer die Acetylgruppe substituirt. Nach den oben erwähnten Forschern „lässt sich diese Verschiedenheit um so schwieriger erklären, als in dieser Säure, ebenso wie in der Sulfanilsäure, die Amidogruppe zur Sulfogruppe in der Parastellung steht." Zur Erklärung der leichteren Einführung der Acetylgruppe bei den Natronsalzen gegenüber den freien Säuren nehmen Nietzki und Benckiser an, dass letztere gewissermassen Salze seien, und die Sulfanilsäure z. B. folgende Constitution besitze: $C_6H_4\begin{cases}SO_3\\ \downarrow\\ NH_3\end{cases}$. „Ein solcher Körper kann durch Essigsäureanhydrid ebenso wenig acetylirt werden, wie beispielsweise schwefelsaures Anilin. Im Natronsalz, $C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\ NH_2\end{cases}$, dagegen liegt die Amidogruppe frei und wird deshalb mit Leichtigkeit acetylirt, ebenso wie dies beim freien Anilin der Fall ist. Setzt man aus dem gebildeten Salze die Säure in Freiheit, so wirkt der vorhandene Sulforest auf die Acetylamidogruppe verseifend, gerade wie es bei Einwirkung einer Mineralsäure auf Acetanilid geschieht." Wird z. B. das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff versetzt, so findet beim Eindampfen fast völlige Spaltung in Essigsäure und Sulfanilsäure statt.

Der obigen Erklärung dieser Thatsachen durch Annahme der Bildung eines Salzes von der Form $C_6H_4\begin{cases}SO_3\\ \downarrow\\ NH_3\end{cases}$ kann ich

---

[1]) Ber. 1884, S. 707.

mich durchaus anschliessen, da später von mir zu veröffentlichende Versuchsergebnisse zu demselben Resultate führen. Für die Ausnahmestellung der Orthotoluidinparasulfosäure ($NH_2.CH_3.SO_3H = 1.2.4$) giebt meine Benzolconfiguration eine vollständig befriedigende Erklärung. Wie aus Modellen leicht ersehen werden kann, übt die Methylgruppe hier eine hindernde Wirkung hinsichtlich der Salzbildung aus, sodass entweder nur sehr wenig oder fast nichts von der Verbindung $\left(C_6H_3\begin{cases}(4)SO_3\\(1)\ NH_3\\(2)CH_3\end{cases}\right)$ sich bilden kann, und die Amidogruppe deshalb leicht acetylirt wird. Ganz anders liegt aber die Sache z. B. hinsichtlich der Paratoluidinsulfosäure, bei der die Sulfogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe steht und die Methylgruppe deshalb nicht hindernd auf die Bildung der betreffenden Salzform einwirken kann.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der Wasserlöslichkeit der hier in Betracht kommenden Säuren, worin sich ebenfalls dieser Unterschied zeigt. In der Literatur finden sich darüber folgende Angaben:

						CH_3	NH_2	SO_3H
100	Thle.	Wasser	lösen	bei	7° 1,060	0	1	2
100	„	„	„	„	7° 1,276	0	1	3
100	„	„	„	„	6° 0,592	0	1	4
100	„	„	„	„	— wenig lösl.	1	2	3
100	„	„	„	„	11° 2,692	1	2	5
100	„	„	„	„	11° 0,974	1	2	4
100	„	„	„	„	16° 0,14	1	3	4
100	„	„	„	„	20° 0,45	1	4	2
100	„	„	„	„	20° 0,31	1	4	3

Entsprechend den durch meine Benzolconfiguration bedingten Annahmen zeigt die Orthotoluidinsulfosäure die grösste Löslichkeit (2,692). Da die Amido- und Sulfogruppe zu einander in Parastellung sich befinden, ist hier kein grösserer Unterschied zu erwarten, denn trotz ihrer Verschiedenheit werden sich die Bewegungen dieser Gruppen, auf denen der allgemein angenommenen Voraussetzung gemäss die Löslichkeit beruht, ihrer entgegengesetzten Stellung entsprechend, immerhin etwas oder stark in ihrer Wirkung beeinträchtigen. Vielleicht verursacht auch die gegenseitige Anziehung der beiden Gruppen diese Verminderung mit.

Zu einem Referat (Jahresber. über die Fortschritte der Chemie, 1890, S. 108);

von

C. Schall.

Dasselbe ist leider etwas spät zu meiner Kenntniss gelangt. In demselben wird bez. meiner Dampfdichtenbestimmung[1]) Folgendes bemerkt:

„Die mitgetheilten experimentellen Belege zeigen theilweise eine recht befriedigende Uebereinstimmung von Versuch und Berechnung, theilweise aber auch allzugrosse Abweichungen."

Das Wort „allzugrosse" hat nur in Beziehung auf die Anwendbarkeit des genannten Verfahrens, oder die üblichen Abweichungen einen Sinn. Dann aber enthält die Bemerkung „allzugrosse Abweichungen" einen unbegründeten Vorwurf.

Die S. 919 a. a. O. veröffentlichten Bestimmungen waren nur vorläufige. Trotzdem zeigen sie im Mittel keine „grösseren Abweichungen" als sie auch andere, bekannte Methoden der Dampfdichtebestimmung geliefert haben.

	Benzoës.	Naphtalin	Phenol		Anilin	Nitrobenzol	Benzol	
D. i. Mittel	4,26	4,30	2,98	Diff.	3,22	4,13	2,90	Diff.
Berechnet	4,23	4,44	3,26	0,28	3,23	4,26	2,71	0,29

	$CHCl_3$		CS_2	
D. i. Mittel	4,39	Diff. 0,26	2,90	Diff.
Berechnet	4,13	i. H_2O-Dampf	2,68	0,27.

Die Dichten von Chloroform und Schwefelkohlenstoff rühren von V. Meyer (a. a. O. 11, 1869) her. Von meinen genaueren Resultaten (a. a. O. 1701) lieferte die wiederholte Bestimmung zum mindesten ganz nahe das theoretisch verlangte Molekulargewicht.

	Anthracen	Benzoësäure	Tribromanilin	Quecksilber	Anilin
Mol.-Gew. gef.	173, 179, 176	129 u. 120	326	189 u. 200	92 u. 93
Kopp's Zahl = 28,88	178	122	330	200	93.

Die Versuche mit Schwefel kommen natürlich nicht in Betracht. Damit sind alle damals ausgeführten Dichten aufgezählt und der Vorwurf „allzugrosser Abweichungen" ist damit wohl widerlegt.

Zürich, physik.-chem. Laborat. der Universität.

[1]) Ber. 23, 919 u. 1701.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

28. Ueber Pyrazine und Piperazine;

von

C. Stoehr.

IV. Abhandlung.

Schon seit längerer Zeit sind Angehörige derjenigen Körperklasse bekannt, welche man heute als Pyrazine bezeichnet, so namentlich jene bei der Reduction von Isonitrosoketonen zuerst beobachteten und deshalb so benannten „Ketine", wie sie aus dem Laboratorium V. Meyer's hervorgegangen sind. Ganz allgemein scheinen diese Paradiazine gebildet zu werden aus α-Amidocarbonylverbindungen, aus Verbindungen von dem allgemeinen Typus R—CO—HC(NH_2)—R′, resp. da, wo die Entstehung solcher erwartet werden könnte, indem zwei ihrer Moleküle sich zusammenlagern unter Austritt von Wasser und Wasserstoff. Durch Variation von R und R′ sind auf diese Weise verschiedene Repräsentanten dieser Körperklasse erhalten worden. Ist R = R′ = H, so resultirt die Stammsubstanz, das Pyrazin, wie es auch auf diesem Wege sich gewinnen lässt.[1])

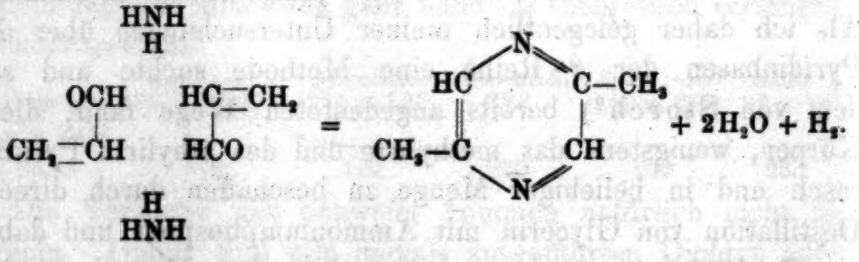
Von dieser Darstellungsweise der Pyrazine lässt sich jedoch nicht sagen, dass sie einigermassen zufriedenstellende Resultate liefere hinsichtlich ihrer quantitativen Ergebnisse. Als ich daher gelegentlich meiner Untersuchungen über die Pyridinbasen der β-Reihe eine Methode suchte und auf dem von Storch[2]) bereits angedeuteten Wege fand, diese Körper, wenigstens das methylirte und das äthylirte Pyridin, rasch und in beliebiger Menge zu beschaffen durch directe Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat und dabei die Beobachtung machte, dass neben den Monazinen der Pyridinreihe auch Diazine gebildet wurden, Basen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$, so lag es nahe, zu versuchen,

[1]) L. Wolff, Ber. 26, 1880; S. Gabriel u. G. Pinkus, das. S. 2207.

[2]) Ber. 19, 2456; vergl. dies. Journ. [2] 45, 21.

ob nicht durch entsprechende Modification des Verfahrens die ausschliessliche Bildung dieser Diazine sich erzielen liesse. Als Ammoniakquelle wurde der ammoniakreichere Salmiak gewählt, wobei in der That das gewünschte Resultat erreicht wurde, jedoch keineswegs mit befriedigender Ausbeute. Eine ganz wesentliche Verbesserung ergab die Combination der beiden Methoden, die gleichzeitige Anwendung von Salmiak und Ammoniumphosphat, wobei es freilich namentlich auf die Mengenverhältnisse ankommt. Die gewünschten Diazine konnten auf diesem Wege leicht und in so beträchtlicher Menge gewonnen werden, dass das Verfahren zu ihrer technischen Erzeugung Anwendung finden konnte.[1])

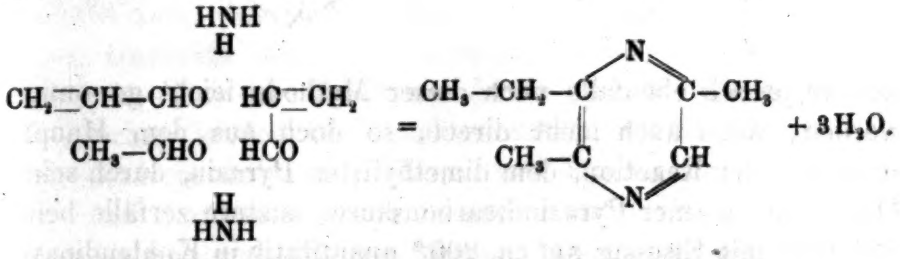
Als Hauptprodukt tritt dabei ein Diazin, $C_6H_8N_2$, auf, welches sich als identisch erwies mit jenem als „Ketin" bezeichneten Reductionsprodukte des Isonitrosoacetons, das Dimethylpyrazin. Seine Entstehung ist offenbar zurückzuführen gleich jener von β-Methylpyridin auf die Bildung von Acroleïn aus Glycerin. Wie dort 2 Mol. Acroleïn und ein Molekül Ammoniak sich betheiligen am Aufbau der Pyridinbase, so hier 2 Mol. Acroleïn und zwei Mol. Ammoniak an der Bildung des dimethylirten Pyrazins, wobei sich das Ammoniak der Aethylengruppe gegenüber ebenso zu verhalten scheint, wie gegenüber der Aldehydgruppe. Der Effect wenigstens ist der nämliche, als wenn der ungesättigte Aldehyd durch Ammoniak in α-Amidopropylaldehyd übergeführt würde und 2 Mol. desselben unter Austritt von Wasser und Wasserstoff zum Diazin sich condensirten:



Aber auch Aldehyd tritt bei der Reaction auf und auf seine Gegenwart ist jedenfalls die gleichzeitige, jedoch nur in

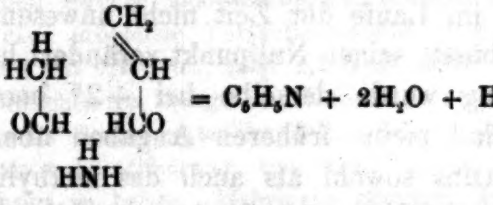
[1]) D.R.P. Nr. 73704 und Zus. Pat. Nr. 75298.

untergeordneter Menge stattfindende Bildung des homologen Dimethyläthylpyrazins, $C_8H_{12}N_2$, zurückzuführen, indem 2 Mol. Ammoniak mit 2 Mol. Acroleïn und 1 Mol. Aldehyd in Reaction treten. Will man die Thatsache durch eine Gleichung zu veranschaulichen suchen, so kann dies folgendermassen geschehen:



Ein Austritt von Wasserstoff würde demnach nicht erfolgen wie bei der Bildung des dimethylirten Pyrazins, dieser Wasserstoff vielmehr benutzt werden zur Erzeugung der Aethylgruppe aus der Aethylengruppe.

Diese beiden Pyrazine, das Dimethylpyrazin und das Dimethyläthylpyrazin, ersteres in weitaus überwiegender Menge, sind die Hauptprodukte, fast die einzigen Produkte der Reaction; höhere Homologe treten nur in verschwindend kleiner Menge auf, niedere überhaupt nicht, während bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat allein als Hauptprodukt das dem Dimethylpyrazin entsprechende β-Methylpyridin erzeugt wird, daneben β-Aethylpyridin als die mit Dimethyläthylpyrazin correspondirende Verbindung, ferner aber auch höhere Homologe auftreten, sowie nicht unbeträchtliche Mengen von Pyridin.[1]) An dieser synthetischen Bildung von Pyridin dürfte sich vielleicht ebenfalls Aldehyd betheiligen neben Acroleïn und man käme zu folgender Bildungsgleichung:

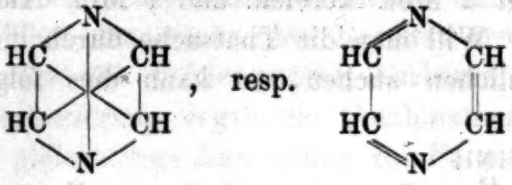


eine Gleichung freilich, welche wesentlich hypothetischer Natur ist.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 23.

Die Stammsubstanz der Pyrazine, das

Pyrazin,



konnte jedoch ebenfalls nach dieser Methode leicht gewonnen werden, wenn auch nicht direct, so doch aus dem Hauptprodukte der Reaction, dem dimethylirten Pyrazin, durch seine Oxydation zu einer Pyrazindicarbonsäure; letztere zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig auf ca. 200° quantitativ in Kohlendioxyd und Pyrazin. Da nun das Dimethylpyrazin sich leicht und in beliebiger Menge nach obigem Verfahren aus Glycerin darstellen lässt, so ist diese Methode unter den bis heute bekannten Darstellungsweisen des Pyrazins wohl die vortheilhafteste, zumal direct ein völlig reines Produkt erzielt wird.

In wasserfreiem Zustand erhält man das Pyrazin aus seiner wässrigen Lösung, wie sie bei der Destillation gewonnen wird, indem man die Base mittelst Alkali abscheidet, in alkoholfreiem Aether aufnimmt und diese ätherische Lösung durch festes Kali entwässert. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt das Pyrazin als eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer blendend weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrt, deren Siedepunkt zu 120° angegeben wurde. Diese Angabe bedarf insofern einer kleinen Berichtigung, als das zur Siedepunktsbestimmung benutzte Thermometer, welches seit Jahren zu ähnlichen Zwecken im Gebrauche war und bei früherer Controlle als richtig sich erwiesen hatte, im Laufe der Zeit nicht unwesentlich an Genauigkeit eingebüsst, seinen Nullpunkt verändert hat; bei einer erneuten Prüfung wurde derselbe bei +2° beobachtet. In Folge dessen sind meine früheren Angaben über den Siedepunkt des Pyrazins sowohl als auch des methylirten und dimethylirten Pyrazins etwas zu hoch ausgefallen. Die Siedepunktsbestimmungen wurden daher mit genau controllirten Instrumenten wiederholt und so der Siedepunkt des wasserfreien, absolut reinen Pyrazins bei 118° gefunden (Faden ganz

in Dampf; 768,4 Mm. Barometerstand). Eine daneben und unter ganz denselben Bedingungen ausgeführte Siedepunktsbestimmung des Pyridins ergab 115°. Das Pyrazin siedet demnach 3° höher als die Stammsubstanz der Pyridinbasen.[1])

Vergleicht man die drei hinsichtlich ihrer Constitution sich nahestehenden Körper: Pyrazin, Pyridin und Benzol, so ergiebt sich, dass mit steigendem Molekulargewicht auch die spec. Gewichte zunehmen, desgleichen die Siedepunkte sich erhöhen. Bei der Hydrirung findet eine Stetigkeit bez. der Aenderung in den Siedepunkten insofern nicht statt, als die Hexahydroprodukte von Benzol und Pyridin niedriger sieden als ihre Stammsubstanzen, während beim Pyrazin das Verhältniss sich umkehrt, wie folgende Tabelle veranschaulicht.

	Benzol, C_6H_6	Pyridin, C_5H_5N	Pyrazin, $C_4H_4N_2$
Molekular Gewicht	78	79	80
Specifisches Gewicht	0,899	1,0025	wahrscheinl. grösser als 1,04 (= spec. Gew. von Methylpyrazin)
Siedepunkt (corr.)	80,5°	115°	118°
Siedepunkt des Hexahydroprodukts	79°—79,5°	106°	145°—146°

Das Pyrazin ist im Gegensatz zum Pyridin und zum Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von grossem Krystallisationsvermögen. Sein Schmelzpunkt wurde

[1]) Eine „Antwort an C. Stoehr" nennt es L. Wolff (Ber. 27, 2018), wenn er die ganze Haltlosigkeit seiner unmotivirten „Bemerkungen" von früher stillschweigend einräumen muss und nur noch versucht, seine Angaben über Siede- und Schmelzpunkt des Pyrazins aufrecht zu halten, nicht auf Grund eigener Beobachtungen, sondern indem er sich von Hrn. S. Gabriel erbetener Versuchsresultate bedient. Die Versuche Gabriel's sind mit 0,5 Grm., resp. 1,7 Grm. Substanz ausgeführt, also mit einer unzureichenden Menge von Material, wenn es sich um genaue Ermittelung eines Siedepunktes handelt. Solche Quantitäten genügen allenfalls zu einer Identificirung, und mehr scheint Hr. Gabriel auch nicht beabsichtigt zu haben. Uebrigens stimmen Gabriel's Angaben mit jenen von Wolff keineswegs überein; es sind vielmehr Mittelwerthe zwischen den Befunden von Wolff und mir. Schon aus diesem Grunde kann ihnen eine Beweiskraft im Sinne Wolff's nicht zuerkannt werden. Meine obigen Versuche erledigen die Frage vollkommen.

bei 47° gefunden. Diese frühere Angabe bedarf keinerlei Berichtigung, da die Bestimmung des Schmelzpunktes mit einem anderen Instrument ausgeführt wurde als jene des Siedepunktes und zwar durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Substanz, welche in genügender Menge zur Verfügung stand, um diese einzig zuverlässige Methode in Anwendung zu bringen. Das verflüssigte Pyrazin erleidet leicht Ueberschmelzung, bleibt beim Abkühlen gewöhnlich flüssig bis 45° oder 44°; die alsdann beginnende Krystallisation erstreckt sich rasch über die gesammte Flüssigkeit, das Thermometer steigt momentan auf 47° und verharrt constant bei dieser Temperatur während des Erstarrungsprocesses. Bei Bestimmungen im Capillarrohr lässt sich der Schmelzpunkt leicht einige Grade höher finden. Nach den von Wolff benutzten Angaben Gabriel's beginnt das Pyrazin im Capillarrohr bei 46° an den Wandungen zu sintern und ist bei 52°—53° völlig geschmolzen; nach Wolff's eigenen Beobachtungen soll es sogar erst bei 55° schmelzen. Dieser höhere Schmelzpunkt ist zurückzuführen auf die ungenauere Methode seiner Bestimmung.

Die Elementaranalyse der freien Base ergab folgende Werthe:
0,1884 Grm. lieferten 0,0922 Grm. H_2O und 0,4132 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4N_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,82 %
H	5,00	5,41 „ .

Das Pyrazin bildet oberhalb 47° eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unterhalb dieser Temperatur erstarrt es krystallinisch zu blendend weissen Blättern; beim Verdunsten seiner Lösung in wenig Aether erhält man es in wasserklaren, harten, tafelförmigen oder prismatischen Krystlalen, welche oft beträchtliche Grösse erreichen, zur krystallographischen Untersuchung jedoch wenig geeignet sind, weil ihnen gewöhnlich die Endflächen fehlen.

Herr Dr. A. Fock-Berlin theilt mir folgendes über dieselben mit:

„Die farblosen Krystalle sind von kurzprismatischem Habitus und ohne Endflächen. Der Prismenwinkel beträgt 65° 14′. Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes liegen parallel und senkrecht zu den Kanten".

Das Pyrazin löst sich leicht in Wasser, in der Hitze wie

in der Kälte, mischt sich damit, ohne dass Erwärmung beobachtet werden konnte wie bei seinen Homologen. Auch in Alkohol und in Aether löst es sich leicht. Für sich sowohl wie mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Base leicht und bildet mit Salzsäure feine, weisse Nebel. Ihr Geruch ist dem der homologen Basen sehr ähnlich, schwach narkotisch; in sehr verdünntem Zustande erscheint er nicht unangenehm. Die Dämpfe verbrennen mit röthlicher Flamme und starkem Geruch nach Blausäure. Die basische Natur des Pyrazins ist weit schwächer ausgeprägt als beim Pyridin. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt es nicht die Widerstandsfähigkeit wie jene Stammsubstanz der Alkaloïde; von Permanganat wird es schon in der Kälte angegriffen unter Abscheidung von Braunstein. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Jod-Jodkaliumlösung, so scheidet sich ein braunes, krystallinisches Perjodid ab, welches beim Erhitzen in Lösung geht und beim Abkühlen sich ausscheidet in sehr regelmässig ausgebildeten, glänzenden Kryställchen mit dem grauen Farbenton der Jodkrystalle. Mit Brom verbindet sich das wasserfreie Pyrazin unter Erwärmung zu einem schön krystallisirten Produkt, das in Aether leicht sich löst, aber höchst unbeständig ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Dissociation erleidet. In der wässrigen Lösung der Base entsteht, falls sie irgend concentrirt ist, auf Zusatz von Bromwasser ein dicker, gelber Niederschlag; bei starker Verdünnung scheiden sich feine, glänzende Nädelchen ab. Das Additionsprodukt geht beim Erhitzen in Lösung unter theilweiser Dissociation; beim Abkühlen der Lösung erhält man oft mehrere Centimeter lange, glänzende Nadeln, die jedoch schon beim Trocknen an der Luft rasch Zerfall erleiden in die flüchtigen Componenten.

In seinen Salzen, desgleichen in seinem Verhalten zu Jodmethyl spielt das Pyrazin gleich seinen Homologen die Rolle einer einsäurigen, nur ausnahmsweise auch die einer zweisäurigen Base. Manche seiner Doppelsalze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit oder Krystallisationsfähigkeit aus.

Chlorwasserstoffsaures Pyrazin, $C_4H_4N_2.HCl$. Bei der schwach basischen Natur des Pyrazins kann sein Chlorhydrat nicht in der gewöhnlichen Weise dargestellt werden

durch Verdunsten einer Lösung der Base in Salzsäure. Selbst beim Eindampfen mit conc. Salzsäure verflüchtigt sich das Pyrazin grössten Theils zugleich mit der Säure. Am vortheilhaftesten operirt man mit der wasserfreien Base und gasförmiger Salzsäure oder man benutzt dei Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates in absolutem Alkohol, Aether oder Benzol zu seiner Darstellung, löst das Pyrazin in einem dieser Lösungsmittel und leitet trockne, gasförmige Salzsäure ein. Bringt man das in solcher Weise mittelst absolutem Alkohol dargestellte Salz durch Erhitzen in Lösung, so scheidet es sich beim Abkühlen in derben, Centimeter langen, lebhaft glänzenden, wasserfreien Prismen ab; auf Zusatz von wasserfreiem Aether zu den Mutterlaugen erhält man weitere Abscheidungen. Das Salz schmilzt nicht im Capillarrohr, sondern sublimirt, verflüchtigt sich auch im zugeschmolzenen Röhrchen in den kälteren Theil desselben ohne zu schmelzen, ist überhaupt sehr flüchtig schon bei Wasserbadtemperatur. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es im Exsiccator fortschreitende Dissociation unter Verflüchtigung seiner Bestandtheile. An der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst. In Wasser ist es ungemein leicht löslich; seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0,1284 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben 0,1573 Grm. AgCl, entsprechend 0,0388 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl	30,41	30,22 %

Salpetersaures Pyrazin, $C_4H_4N_2 . HNO_3$, wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie das vorige Salz. Man fügt concentrirte, reine Salpetersäure zur Lösung der Base in absolutem Alkohol und löst die sofort sich bildende krystallinische Abscheidung unter Erwärmen wieder auf. Beim Abkühlen scheidet sich das Pyrazinnitrat in völlig farblosen, spröden, lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen, resp. Krystallaggregaten ab, welche sehr schwer löslich sind in kaltem, leicht in heissem, absolutem Alkohol, sehr leicht sich lösen in Wasser. Es ist weit weniger hygroskopisch als das Chlorhydrat und krystallisirt ebenfalls wasserfrei, sublimirt aber gleichfalls wie jenes schon bei Wasserbadtemperatur. Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt es bei ca. 150° unter Gelbfärbung zu schmelzen und wird gleichzeitig unter Gasentwicklung aus dem Röhrchen gedrängt.

0,1486 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben 0,0553 Grm. H_2O und 0,1830 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . HNO_3$:	Gefunden:
C	33,56	33,58 %
H	3,49	4,10 „ .

Schwefelsaures Pyrazin, $C_4H_4N_2 . H_2SO_4$. Bringt man zu einer heissen, wässrigen Lösung der Base in absolutem Alkohol conc. Schwefelsäure, so scheidet sich beim Abkühlen dieses Sulfat in glänzenden, blättrigen Krystallen aus. In Wasser löst sich das Salz ungemein leicht und mit saurer Reaction. An der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst. Im Capillarröhrchen schmilzt das nicht weiter umkrystallisirte Salz bei 136°—137° zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,1924 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,2494 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1049 Grm. H_2SO_4.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	55,05	54,52 % .

Setzt man ungenügende Mengen Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, so scheidet sich allmählich ein leichter lösliches Salz von ganz anderem Aussehen ab, in feinen, kuglig gruppirten Nadeln, wahrscheinlich das Salz $(C_4H_4N_2)_2H_2SO_4$; die Verbindung wurde nicht isolirt.

Das pikrinsaure Pyrazin, $C_4H_4N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in derben, spröden, glänzenden Prismen, welche bei 156° schmelzen, beim Liegen an der Luft allmählich sich bräunen.

Pyrazin-Chlorzink, $C_4H_4N_2 . ZnCl_2$. Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Chlorzink mit einer Lösung von Pyrazin in wenig Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen das Zinksalz ab in kleinen, farblosen Prismen von lebhaftem Glanze. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen bei Zusatz von Salzsäure. In Alkohol ist es auch beim Kochen nur spärlich löslich.

0,2278 Grm., im Exsiccator getrocknet, lieferten 0,3001 Grm. AgCl, entsprechend 0,07408 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . ZnCl_2$:	Gefunden:
Cl	32,80	32,52 % .

Pyrazin-Quecksilberchlorid, $C_4H_4N_2 . HgCl_2$, ist vielleicht die charakteristischste Pyrazinverbindung und namentlich

zu seinem Nachweis und zu seiner Isolirung geeignet, da es in Wasser ungemein schwer löslich ist, auch in salzsäurehaltigem Wasser, eine Eigenschaft, welche es mit ähnlichen Salzen anderer Pyrazinbasen theilt. Aus sehr stark verdünnten Lösungen der Base in Wasser erhält man auf Zusatz von Sublimatlösung das Salz in feinen, glänzenden Nädelchen, bei irgend concentrirteren Lösungen entstehen dicke, weisse Niederschläge, welche auch in siedendem Wasser nur äusserst schwer in Lösung gehen, selbst bei Gegenwart von Salzsäure. Beim Abkühlen der heissen Lösung scheidet sich die Verbindung aus, je nach Concentration in lebhaft glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop als langgestreckte, gewöhnlich sehr regelmässige Rechtecke erscheinen, oder auch in glänzenden Krystallen von derbem Gefüge. Aus starker Salzsäure erhält man leicht glänzende, compacte, würfelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems.

Ihre krystallographische Untersuchung hat Herr Dr. A. Fock-Berlin ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte. Er theilt darüber folgendes mit.

„Krystallsystem: monosymmetrisch

$a : b : c = 0{,}5151 : 1 : 1{,}5084$

$\beta = 88° 37'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\, \infty P \infty$, $c = \{001\}\, 0P$, $q = \{011\}\, P \infty$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $s = \{102\} - \frac{1}{2} P \infty$ u. $b = \{010\}\, \infty P \infty$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und bis 3 Mm. lang, 1 Mm. breit und 0,5 Mm. dick. Für gewöhnlich treten nur die drei erstgenannten Formen auf, während die Pyramide o und das Hemidoma s nur an einzelnen Individuen als ganz schmale Abstumpfungen erscheinen. Sämmtliche Flächen geben schlechte Bilder, so dass die Messungen bis zu 2° schwanken. Es scheint dieser Umstand im Wesentlichen durch Zwillingsbildung veranlasst zu sein, wobei als Zwillingsebene die Basis fungirt. Die beiden Flächen des Orthopinakoïds sind meistens um 5° in der Zone der Querflächen gegen einander geneigt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	112° 52′	—
$a : c = (100) : (001) =$	87° 30′	—
$o : q = (\bar{1}11) : (011) =$	59° 18′	—
$a : q = (100) : (011) =$	88° 50′	88° 37′
$b : o = (010) : (\bar{1}11) =$	ca. 64° —	63° 43′
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	74½° —	75° 9′
$s : a = (102) : (100) =$	33° —	33° 32′.

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.
Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.
Eine Axe tritt angenähert normal zum Orthopinakoïd aus."

Diese Krystalle sublimiren unter Knistern bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen ohne nennenswerthe Verkohlung und der Dampf condensirt sich zu dünnen, in allen Regenbogenfarben schillernden Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, sublimirt das Salz zu geringem Antheil, bleibt sonst aber bis gegen 260° unverändert, färbt sich von da ab allmählich etwas dunkler und schmilzt bei 273° unter lebhafter Gasentwicklung.

1. 0,2720 Grm. gaben 0,1824 Grm. HgS, entspr. 0,1572 Grm. Hg.
2. 0,2572 Grm. gaben 0,1710 Grm. HgS, entspr. 0,1474 Grm. Hg.
3. 0,6657 Grm. lieferten 0,0758 Grm. H_2O u. 0,3384 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4N_2.HgCl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Hg	57,01	57,79	57,31 %	—
C	13,68	—	—	13,86 %
H	1,14	—	—	1,26 „ .

Pyrazin-Silbernitrat, $C_4H_4N_2.AgNO_3$. Versetzt man eine nicht zu verdünnte, wässrige Lösung von Pyrazin mit Silbernitratlösung, so scheiden sich weisse, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen ab. Beim Kochen mit Wasser geht das Salz leicht und ohne merkliche Zersetzung in Lösung. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen je nach Concentration ab in grossen, glänzenden Blättern oder in prismatischen Kryställchen. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich oberhalb 200° allmählich dunkel und zersetzt sich bei ca. 253° unter lebhafter Gasentwicklung und theilweisem Schmelzen.

0,2087 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,1189 Grm. AgCl, entsprechend 0,0895 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_4H_4N_2.AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	43,20	42,88 %.

Pyrazin-Kupfersulfat, $C_4H_4N_2.CuSO_4+5H_2O$. Diese Verbindung ist die schönste unter den Pyrazinsalzen. Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von Kupfersulfat mit einer wässrigen Lösung von Pyrazin, so färbt sich die Flüssigkeit, doch nicht auffallend, dunkler blau und es beginnt sehr bald die Ausscheidung von glänzenden, blauen, vierseitigen

Prismen. Aus 0,6 Grm. Pyrazin in ca. 3 Ccm. Wasser und 2 Grm. Kupfervitriol in 20 Grm. Wasser wurden etwa 1,6 Grm. lufttrocknes Salz erhalten. Die Krystalle haben etwa die gleiche Farbe wie Kupfervitriol, sind oft über 1 Cm. lang, halten sich jedoch nicht an der Luft, da sie schon nach kurzer Zeit unter Verwitterungserscheinungen Wasser verlieren. Das einmal gebildete Salz ist in Wasser, auch in siedendem Wasser, äusserst schwer löslich. Bei anhaltendem Kochen geht es unter Zersetzung in Lösung; es tritt der Geruch nach Pyrazin auf und aus der Lösung scheiden sich blaugrüne Flocken ab. Beim Liegen an der Luft verliert das Salz schon nach 1—2 Stunden Krystallwasser und nach 2—3 Tagen hat es 4 Mol. H_2O abgegeben. Rascher erfolgt dieser Wasserverlust beim Erhitzen auf 100°. Die an der Luft oder bei 100° getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_4H_4N_2.CuSO_4 + H_2O$.

0,8111 Grm., ca. 1½ Stunden lang an der Luft getrocknet bis eben Verwitterungserscheinungen anfingen sich bemerkbar zu machen, verloren bei dreitägigem Liegen an der Luft 0,1752 Grm., nichts weiter mehr dann bei darauffolgendem Erhitzen auf 100°.

Berechnet für $C_4H_4N_2.CuSO_4 + 5H_2O$:		Gefunden:
H_2O	21,88	21,60 %.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

1. 0,2058 Grm. gaben 0,1886 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0793 Grm. H_2SO_4.
2. 0,2493 Grm. gaben 0,2242 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0943 Grm. H_2SO_4.
3. 0,2348 Grm. hinterliessen beim directen Glühen 0,0715 Grm. CuO, entspr. 0,0570 Grm. Cu.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . CuSO_4 + H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2SO_4	38,13	38,53	37,82 %	—
Cu	24,51	—	—	24,27 %

Pyrazin-Goldsalze. Die Pyrazin-Goldsalze wurden früher[1]) bereits eingehend beschrieben. Das normale Pyrazin-Goldsalz, $C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3$, bildet glänzende Blätter vom Schmelzp. 245°. Gefunden 46,78% Au, berechnet 46,88%. Es geht beim Behandeln mit Wasser schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen über in das

modificirte Goldsalz, $C_4H_4N_2 . AuCl_3$, welches in lichtgelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzp. bei 202°—203° beobachtet wurde. Gefunden 51,17%, berechnet 51,31% Au.

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 453, 48, 21 u. 49, 398.

Pyrazin-Platinsalze. Die Darstellung von Platinsalzen bereitet beim Pyrazin insofern einige Schwierigkeit, als gewöhnlich mehrere Salze gleichzeitig neben einander entstehen, deren Trennung dadurch erschwert wird, dass dieselben nicht umkrystallisirt werden können unter Anwendung von Wärme. Beim Erhitzen, selbst in stark salzsaurer Lösung, erleiden die normalen Salze grösstentheils Veränderung, gehen unter Abgabe von Salzsäure über in modificirte, lichtgelbe, schwer lösliche Salze. Man ist also für gewöhnlich auf mechanische Trennung angewiesen, wodurch gerade keine absolut reinen Produkte erzielt werden.

Das normale Platinsalz, $C_4H_4N_2 . 2HCl . PtCl_4$, in welchem also das Pyrazin ausnahmsweise auch als zweisäurige Base fungirt, ist nur in stark salzsaurer Lösung beständig. Es scheidet sich ab in goldgelben bis rothgelben, glänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

0,3582 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,1394 Grm. Pt.

Berechnet für $C_4H_4N_2.2HCl.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	39,73	38,91 %.

Daneben lässt sich gewöhnlich in untergeordneter Menge ein beim Trocknen verwitterndes Salz beobachten, vielleicht die Verbindung $(C_4H_4N_2 . HCl)_2PtCl_4$. Auf ihrer Gegenwart beruht jedenfalls das mangelhafte analytische Resultat bei vorstehendem Platinsalz.

Wird das normale Salz mit Wasser behandelt, so erleidet es gleich dem Pyrazin-Goldsalze schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, Dissociation unter Bildung von Platinosalz, eine Zersetzung, die sich selbst beim Erhitzen mit starker Salzsäure vollzieht. Diese Platinosalze konnten gleichfalls nur als Gemische erhalten werden, deren Platingehalt bei verschiedenen Darstellungen schwankte zwischen 45,14 %—41,16 % Pt, was auf Gemenge der Salze $C_4H_4N_2 . PtCl_4$ und $(C_4H_4N_2)_2PtCl_4$ hinweist.

Das Salz, $\left.\begin{matrix} C_4H_4N_2 . HCl \\ C_4H_4N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$, ist am leichtesten zugänglich. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Platinchlorid mit einer Lösung von Pyrazin in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich dieses Platinsalz sofort oder nach kurzer Zeit als goldgelbe Krystallmasse ab.

0,1692 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0623 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_4N_2)_2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	36,50	36,82 %.

Pyrazin-Jodmethylat, $C_4H_4N_2.CH_3J$. Versetzt man wasserfreies Pyrazin mit Jodmethyl, so mischen sich beide Agentien, es tritt schwache Rothfärbung ein und alsbald beginnt in der leicht getrübten Lösung die krystallinische Abscheidung des Additionsproduktes. Die Vereinigung vollzieht sich sehr träge gegenüber der Heftigkeit, mit welcher das Pyridin sich mit Jodmethyl vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist das Gemisch zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, ohne dass der Geruch nach freiem Pyrazin völlig verschwunden wäre, auch nicht bei grösserem Ueberschuss von Alkyljodid. Löst man die Krystallmasse in absolutem Alkohol unter Erwärmen auf, so scheidet sich beim Abkühlen das Jodmethylat in grossen, derben, glänzenden Blättern von gelbem Farbenton ab. In Wasser lösen sich dieselben sehr leicht; beim allmählichen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man grosse, tafelförmige Krystalle. In Aether und Benzol ist das Jodmethylat unlöslich.

0,2251 Grm. gaben 0,2370 Grm. AgJ, entspr. 0,1280 Grm. J.

	Berechnet für $C_4H_4N_2.CH_3J$:	Gefunden:
J	57,21	56,86 %.

Ein Perjodid entsteht auf Zusatz von Jod in Jodkaliumlösung zur wässrigen Lösung des Jodmethylates in schönen, stark glänzenden, vier- oder sechsseitigen, braunrothen bis braungelben Blättchen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daher auch aus sehr verdünnten Lösungen ab.

Das Jodmethylat geht beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht über in das in Wasser gleichfalls sehr leicht lösliche

Pyrazin-Chlormethylat, $C_4H_4N_2.CH_3Cl$, welches beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als strahlige Krystallmasse hinterbleibt.

Das Platinsalz, $(C_4H_4N_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet sich nur in stark salzsaurer Lösung und krystallisirt daraus in rothgelben Prismen.

0,1739 Grm. hinterliessen 0,0562 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_4N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	32,56	32,32 %.

Neben diesem normalen Platinsalz entsteht gewöhnlich auch ein Salz anderer Zusammensetzung in goldgelben Nadeln; beide unterscheiden sich schon in der Farbe und können daher leicht mechanisch getrennt werden.

Dieses heller gefärbte Platinsalz, $C_4H_4N_2 . CH_3Cl . PtCl_4$, entsteht ausschliesslich, wenn man die Componenten in wässriger Lösung zusammengiebt und krystallisirt in goldgelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist es auch beim Kochen sehr schwer löslich. Das auf verschiedene Weise dargestellte Salz lieferte übereinstimmende analytische Werthe.

1. 0,1663 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0691 Grm. Pt.
2. 0,1590 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0656 Grm. Pt.
3. 0,1525 Grm., bei 105° getrocknet, hinterliessen 0,0639 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . CH_3Cl . PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt	41,66	41,55	41,25	41,90 %.

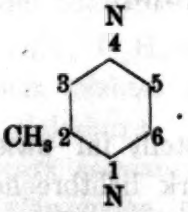
Das Quecksilbersalz, $C_4H_4N_2 . CH_3Cl + 6HgCl_2$, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in derben, compacten, glänzenden Krystallen ab, welche beim Erhitzen im Capillarrohr oberhalb 210° sich dunkler färben und bei 217°—218° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0,7073 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,0338 Grm. H_2O u. 0,0884 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4H_4N_2 . CH_3Cl + 6HgCl_2$:	Gefunden:
C	3,42	3,40 %
H	0,39	0,52 „ .

Das Goldsalz ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Methylpyrazin,



Bei der symmetrischen Structur des Pyrazins ist theoretisch nur 1 Methylpyrazin denkbar. Dieses Homologe wurde

erhalten aus dem 2,5-Dimethylpyrazin durch Oxydation. Wendet man eine zur Oxydation beider Methylgruppen berechnete Menge von Permanganat in 2procent. Lösung an und zwar so, dass man das Oxydationsmittel bei Wasserbadtemperatur nach und nach zufügt, so entstehen gleichzeitig nebeneinander und annähernd in gleichem Mengenverhältniss die 2,5-Pyrazindicarbonsäure und die Methylmonocarbonsäure. In Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser lässt sich erstere leicht und vollständig abtrennen, indem man das Filtrat des Braunsteins eindunstet und mit Salpetersäure ansäuert; die Dicarbonsäure scheidet sich sofort und bei 24stündigem Stehen so gut wie vollständig ab als eine farblose Krystallmasse. Aus den Mutterlaugen dieser Säure isolirt man nach Neutralisation mittelst Ammoniak die Methylcarbonsäure mit Hülfe ihres Silbersalzes, das in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Beim Zerlegen dieses Salzes mittelst Schwefelwasserstoff resultirt die freie Säure, wie sie bereits früher[1]) beschrieben wurde. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig auf 180°—190° glatt in Kohlensäure und Methylpyrazin. Die Destillation der essigsauren Lösung mit Kali oder Natron liefert die freie Base, welche zweckmässig mit Hülfe des schwer löslichen Quecksilbersalzes völlig gereinigt wird. Zerlegt man das letztere mit Hülfe von Alkali und destillirt, so gewinnt man eine wässrige Lösung von Methylpyrazin, aus welcher die Base durch Aetzkali abgeschieden wird als farblose Flüssigkeit, die leicht über Stangenkali völlig entwässert werden kann. Die wasserfreie Base siedet glatt und ohne jegliche Zersetzung bei 135° (Faden ganz im Dampf; Barometerstand 761 Mm.). Ihr spec. Gew. = 1,0441 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

0,1367 Grm. lieferten 0,0806 Grm. H_2O und 0,3198 Grm. CO_2.
0,1818 Grm. gaben 45,6 Ccm. N bei 766 Mm. und 12,5°.

	Berechnet für $C_5H_6N_2$:	Gefunden:
C	63,83	63,78 %
H	6,38	6,51 „
N	29,78	29,93 „.

Das Methylpyrazin stellt im wasserfreien Zustande eine farblose, wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar mit all den spec. Eigenschaften, wie sie früher

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 480.

beim dimethylirten Pyrazin ausführlich geschildert wurden. Im Geruch ist es höchst ähnlich dem Dimethylpyrazin, doch ist derselbe wesentlich schwächer. Die Base verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, löst sich in Wasser in der Kälte wie in der Hitze in jedem Verhältniss, desgleichen in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser tritt zunächst lebhafte Erwärmung ein und findet also wohl Hydratbildung statt; mit Salzsäure bildet die Base weisse Nebel. In starren Zustand konnte das Methylpyrazin auch durch Abkühlen nicht gebracht werden. Seine Constitution geht unzweifelhaft hervor aus seiner Bildung, sowie aus seiner Oxydation zur Pyrazincarbonsäure, $C_4H_3N_2.COOH$.

In seinen Salzen erweist sich das Methylpyrazin gleich dem Pyrazin selbst, sowie seinen höheren Homologen als eine einsäurige Base, desgleichen in seinem Verhalten zu Jodmethyl. Die einfachen Salze mit Mineralsäuren sind weit leichter löslich als jene des Pyrazins. Schwer löslich sind namentlich das Pikrat, sowie einige Doppelsalze. Als besonders charakteristisch, namentlich zur Identificirung sehr geeignet, erscheint das Goldsalz.

Das Pikrat, $C_5H_6N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung nach dem Abkühlen aus in derben, spröden, zackigen Blättern oder glänzend-gelben, kurzprismatischen Krystallen, welche bei 133° zu einem rothgelben Oele schmelzen. In Alkohol löst es sich leichter; aus seinen alkoholischen Lösungen krystallisirt es in lebhaft glänzenden, gut ausgebildeten Prismen.

0,1811 Grm. lieferten 0,0490 Grm. H_2O und 0,2723 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_6N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
C	40,86	40,97 %
H	2,78	2,98 „.

Das Quecksilbersalz, $C_5H_6N_2.2HgCl_2$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, leichter in der Hitze und namentlich bei Gegenwart von Salzsäure. Doch wird das Salz auch bei Krystallisation aus stark salzsaurer Lösung stets salzsäurefrei erhalten in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es sich zu bräunen bei etwa 150°, ist gegen 190° ganz dunkel geworden, sintert bei dieser Tem-

peratur und zersetzt sich unter Aufblähen und Gasentwicklung bei 194°—195°.

0,2350 Grm., lufttrocken, lieferten 0,1720 Grm. HgS, entsprechend 0,1482 Grm. Hg.

	Berechnet für $C_5H_6N_2 . 2HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	62,93	63,06 %.

Die Silberverbindung ist nicht so schwer löslich als jene des Pyrazins, sie krystallisirt in feinen, farblosen Nädelchen.

Das Goldsalz, $C_5H_6N_2 . HCl . AuCl_3$, scheidet sich zunächst meist ölig ab, krystallisirt jedoch beim Stehen allmählich, rascher beim Umrühren mit einem Glasstab. Giebt man in eine warme, salzsaure, eben trüb zu werden beginnende Lösung des Salzes ein Stäubchen der festen Substanz, so scheidet sich das Goldsalz in glänzenden, goldgelben, vier- oder sechsseitig, zumeist jedoch unregelmässig begrenzten Blättchen ab, die bei 113°—114°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 116°—117° zu einem rothgelben Oel schmelzen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade tritt, wenn auch nur spurweise, Reduction zu metallischem Golde ein.

0,1772 Grm. lufttrocknes Salz verloren nichts über Schwefelsäure, ebenso wenig bei 80°—90° und hinterliessen bei directem Glühen 0,0804 Grm. Au.

	Berechnet für $C_5H_6N_2 . HCl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	45,43	45,37 %.

Dieses normale Goldsalz ist nur beständig in salzsaurer Lösung. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, so tritt augenblicklich schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen Zersetzung ein, Salzsäure spaltet sich ab und es entsteht das

modificirte Goldsalz, $C_5H_6N_2 . AuCl_3$. Seine Bildung kann schon am Farbenumschlag erkannt werden. Diesem modificirten Goldsalze ist nämlich, den Platinosalzen ähnlich, ein hellerer Farbenton eigen. In Wasser ist es schwerer löslich als das normale Salz. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in feinen, gelben Nadeln. Das nämliche Salz bildet sich auch bei Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Lösung der Base; dabei scheidet es sich zunächst ölig ab, wird jedoch rasch krystallinisch. Schmelzp. 145°—146°.

0,1789 Grm. verloren weder im Exsiccator noch bei 100° etwas an Gewicht und hinterliessen bei directem Glühen 0,0886 Grm. Au.

	Berechnet für $C_5H_6N_2 . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	49,59	49,52 %.

Das Jodmethylat, $C_5H_6N_2 . CH_3J$, bildet sich leicht aus den Componenten bei gewöhnlicher Temperatur. Die wasserfreie Base wird mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt; sofort tritt schwache Trübung ein, jedoch keinerlei Erwärmung. Nach mehrtägigem Stehen ist gewöhnlich das Ganze zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt. Man reinigt das Jodmethylat am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Es löst sich darin beim Erhitzen leichter als das Pyrazinjodmethylat und scheidet sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in derben, spröden, zackigen Blättern oder Nadeln ab, denen ein Stich in's Grünliche eigen ist und die, ohne weiter umkrystallisirt zu sein, bei 129°—130° schmelzen. In Wasser löst sich die Substanz sehr leicht.

0,1740 Grm. lieferten 0,1722 Grm. AgJ, entsprechend 0,0931 Grm. J.

	Berechnet auf $C_5H_6N_2 . CH_3J$:	Gefunden:
J	53,81	53,50 %.

Das Jodmethylat lässt sich durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht überführen in das Chlormethylat, welches in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als strahlige Krystallmasse hinterbleibt. Es wurde analysirt in Gestalt seines

Platinsalzes, $(C_5H_6N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$, das in Wasser mässig schwer löslich ist und aus seiner wässrigen Lösung sich in rothen, glänzenden, centimeterlangen Prismen abscheidet. Neben diesem Salz wurden auch feine, hellgelbe Nädelchen beobachtet, doch nur in untergeordneter und zur Analyse unzureichender Menge. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Platinsalzes auf dem Wasserbade erleidet dasselbe gar keine oder nur minimale Zersetzung.

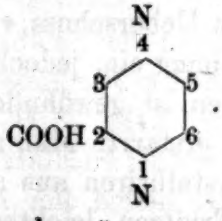
0,0927 Grm., bei 100°—105° getrocknet, hinterliessen 0,0282 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_5H_6N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
C	31,10	30,42 %.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, blättrigen Krystallen aus.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem. Selbst aus sehr verdünnter Lösung scheidet es sich in feinen Nadeln ab.

Pyrazincarbonsäure:



Die Pyrazinmonocarbonsäure wurde erhalten aus dem vorstehend beschriebenen Monomethylpyrazin durch Oxydation mittelst Permanganat in 1procent. Lösung bei Wasserbadtemperatur. Das Oxydationsmittel kam in berechneter Menge zur Anwendung und wurde in mehreren Antheilen nach und nach zugegeben, sobald Entfärbung eingetreten war, was jedesmal einige Stunden Zeit in Anspruch nahm. Nach Beendigung des Oxydationsprocesses wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltrirt; durch Destillation des Filtrates konnte fast ein Drittel der angewandten Base wiedergewonnen werden, welche sich der Oxydation entzogen hatte. Nach dieser Destillation wurde eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisirt und hierauf das Oxydationsprodukt als Silbersalz abgeschieden. Die Zerlegung des letzteren mittelst Schwefelwasserstoff lieferte die freie Säure.

Die Pyrazincarbonsäure krystallisirt wasserfrei. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Abkühlen rasch aus in farblosen, meist fein verzweigten Nadeln. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt sie schöner; man erhält dann farblose, lebhaft glänzende, vierseitige, gewöhnlich schräg abgeschnittene Prismen. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt, gleich ihren Homologen, der Methyl- und Dimethylpyrazincarbonsäure, während der Dicarbonsäure eine violette Färbung eigen ist. Die Löslichkeit der Säure in absolutem Alkohol ist etwa die gleiche wie in Wasser. Von 0,5 Grm., die in 12 Grm. absolutem Alkohol durch Erhitzen

gelöst wurden, schieden sich beim Abkühlen wieder 0,4 Grm. aus in kurzprismatischen Krystallen. In Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Säure auch beim Kochen nur sehr wenig. Bei vorsichtigem Erhitzen kann sie unzersetzt sublimirt werden in farblosen Kryställchen; schon bei 100° beginnt sie zu sublimiren. Im Capillarrohr erhitzt, schmolz die rohe Säure bei 224°—225°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle wurde der Schmelzpunkt constant bei 229°—230° beobachtet, 1°—2° niedriger als Nicotinsäure daneben schmolz; oberhalb 220° beginnt sie zu sintern. Schmelz- und Zersetzungstemperatur fallen zusammen, denn die Säure zerfällt gleichzeitig unter stürmischer Gasentwicklung in Kohlensäure und Pyrazin, ohne dass nennenswerthe Verkohlung eintritt.

0,1278 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,0424 Grm. H_2O und 0,2278 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4H_3N_2.COOH$:	Gefunden:
C	48,38	48,58 %
H	3,22	3,67 „ .

Der Pyrazincarbonsäure wohnen kaum noch basische Eigenschaften inne. In Salzsäure löst sie sich zwar anscheinend etwas leichter als in Wasser, doch hinterbleibt sie unverändert beim Abdampfen mit conc. Salzsäure. — Dagegen ist sie eine kräftige, einbasische Säure, welche eine Reihe wohlcharakterisirter Salze bildet.

Das Ammoniaksalz löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer dagegen in Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus. Durch Krystallisationsfähigkeit zeichnen sich namentlich die Salze der alkalischen Erden aus, durch ihre Schwerlöslichkeit das Kupfersalz und besonders das Silbersalz.

Das Baryumsalz, $\begin{matrix} C_4H_3N_2.COO \\ C_4H_3N_2.COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 3^1/_2 H_2O$, ist in warmem Wasser leicht löslich, in kaltem dagegen weit weniger, von den Salzen der alkalischen Erden jedenfalls am wenigsten. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich beim Eindunsten in farblosen, lebhaft glänzenden, regelmässig, meist sechsseitig begrenzten Blättchen ab. Im Vergleich zum Baryumsalz der

2,5-Dicarbonsäure des Pyrazins ist das Salz in Wasser sehr leicht löslich zu nennen.

0,2913 Grm. verloren bei 115°—120° 0,0413 Grm. Wasser, ein Gewichtsverlust, welcher auch bei 150°—160° sich nicht vermehrte.

	Berechnet für $(C_4H_3N_2 . COO)_2Ba + 3\frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
H_2O	14,12	14,17 %.

0,2500 Grm., bei 115°—120° getrocknet, lieferten 0,1518 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0892 Grm. Ba.

	Berechnet für $(C_4H_3N_2 . COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	35,77	35,68 %.

Das Kalksalz krystallisirt besonders schön, in vierseitigen, lebhaft glänzenden Prismen, welche in höherer Temperatur verwittern, also Krystallwasser enthalten. Das Strontiumsalz krystallisirt gleichfalls in farblosen, glänzenden Prismen.

Das Silbersalz, $C_4H_3N_2 . COOAg$, ist am schwersten löslich von den untersuchten Salzen. Es löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht und auch aus siedend heisser Lösung des Ammoniaksalzes der Säure scheidet es sich auf Zusatz von Silbernitrat grösstentheils sofort ab als schweres Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kurzprismatischer Kryställchen erscheint; beim Abkühlen setzt sich wenig mehr ab in kleinen, glänzenden Kryställchen.

0,1741 Grm., bei 115° getrocknet, hinterliessen 0,0814 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_4H_3N_2 . CO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	46,75	46,75 %.

Das Kupfersalz, $\begin{matrix} C_4H_3N_2 . COO \\ C_4H_3N_2 . COO \end{matrix} \!\!> Cu + 2H_2O$, ist wohl das charakteristischste Salz der Pyrazincarbonsäure; es wurde dargestellt aus frisch gefälltem Kupferoxyd und der Säure in wässriger Lösung. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber ziemlich leicht beim Erhitzen und scheidet sich beim Abkühlen der blauen Lösung aus in blaugrünen, glänzenden, sehr gut ausgebildeten, meist kurzen Prismen. Das Salz verliert nichts an der Luft, dagegen beim Erhitzen auf 105°—110°, wobei es zwar wenig an Glanz einbüsst, seinen grünen Farbenton aber verliert, der einem reinen Blau Platz macht. Beim trocknen Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen; es tritt der charakteristische Geruch des Pyrazins auf und

diese Base setzt sich an den Wandungen des Gefässes krystallinisch an.

0,2012 Grm. verloren bei 105°—110° 0,0210 Grm. Wasser.

	Berechnet für $(C_4H_3N_2.COO)_2Cu+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,43	10,43 %.

0,1802 Grm. des entwässerten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0457 Grm. CuO, entsprechend 0,0364 Grm. Cu.

	Berechnet für $(C_4H_3N_2.COO)_2Cu$:	Gefunden:
Cu	20,38	20,22 %.

Von Monocarbonsäuren des Pyrazins sind nunmehr bekannt die vorstehend beschriebene

Pyrazincarbonsäure, $C_4H_3N_2.COOH$, Schmelzp. 229° bis 230°.

die Methylpyrazincarbonsäure, $C_4H_2(CH_3)N_2.COOH$, Schmelzp. 200° und

die 2,5-Dimethylpyrazincarbonsäure,

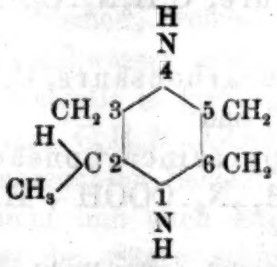
$$C_4H(CH_3)_2N_2.COOH + H_2O,$$

Schmelzp. 117°;

sie werden durch Eisenvitriol rothgelb bis gelb gefärbt. Jene bei 177° schmelzende Säure, welche früher als Monocarbonsäure des Pyrazins aufgeführt wurde, ist jedenfalls eine Dicarbonsäure. Sie wurde erhalten bei der Oxydation von Dimethyläthylpyrazin, $C_4HN_2\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}$, neben obiger Dimethylpyrazincarbonsäure, welche als Hauptprodukt auftrat und es war angenommen worden, dass sie der Tricarbonsäure ihre Entstehung verdanke. Da nur wenige Decigramm der Substanz vorlagen, konnte bloss eine Verbrennungsanalyse ausgeführt werden, welche ergab: 48,16% C und 3,83% H. Nun verlangt die Pyrazincarbonsäure 48,38% C und 3,22% H, sehr naheliegende Werthe, nämlich 48,98% C und 4,08% H, eine Aethylpyrazindicarbonsäure, wie sie aus dem Dimethyläthylpyrazin bei der Oxydation sich bilden kann. Die analytischen Resultate von damals könnten also, wenn auch weniger genau, auf letztere Säure sich beziehen. Die Bildung einer solchen Dicarbonsäure unter Erhaltung der Aethylgruppe erschien wenig wahrscheinlich angesichts der Thatsache, dass die Dimethylpyrazinmonocarbonsäure als Hauptprodukt der Oxydation von Dimethyläthylpyrazin auftrat. Der Verlauf des Oxydations-

processes ist jedoch ein verschiedener, je nachdem derselbe sich in der Wärme oder in der Kälte vollzieht. Durch erneute Oxydation soll versucht werden, fragliche Säure in ausreichender Menge zu gewinnen. Die Angaben von früher, soweit sie Thatsächliches betreffen, also Eigenschaften, Verhalten der Substanz, werden durch diese Rectification nicht berührt, sie bleiben völlig bestehen, nur kann in jener Säure nicht die Pyrazinmonocarbonsäure erblickt werden, welche in allen ihren Eigenschaften davon abweicht, sie ist vielmehr als eine homologe Dicarbonsäure aufzufassen.

Methylpiperazin:



Das Methylpiperazin, $C_5H_{12}N_2$, bildet sich leicht und quantitativ bei der Reduction von Methylpyrazin in alkoholischer Lösung mittelst Natrium. In seinen Eigenschaften steht dasselbe seinem dimethylirten Homologen näher als dem Piperazin selbst; im Gesammthabitus der freien Base sowohl, wie ihrer Derivate gleicht dasselbe besonders jener als β-Dimethylpiperazin bezeichneten stereoisomeren Modification. Sehr prägnant tritt dies namentlich zu Tage an der Dibenzoylverbindung, sowie bei dem Dinitrosamin; gemeinschaftlich ist beiden Basen eine unsymmetrische Configuration ihrer Moleküle. Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung, wie sie als Endprodukt der Reduction erhalten wird, gewinnt man das Methylpiperazin nach Zusatz von Wasser durch Destillation. Das mit Salzsäure versetzte Destillat hinterlässt beim Eindampfen das Chlorhydrat als nahezu farblose Krystallmasse.

In diesem Chlorhydrat konnte nun ein einheitlicher Körper vorliegen, oder aber es konnten aus dem Methylpyrazin bei seiner Reduction zu einer Piperazinbase Isomere gebildet worden sein, ähnlich wie das bei den Homologen beobachtet wurde. Eine Entscheidung in dieser, bereits früher aufgeworfenen Frage liess sich vielleicht erzielen mit Hülfe des wasserfreien

Chlorhydrates; beim Dimethylpiperazin konnte zur Trennung der beiden Stereoisomeren die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in heissem, absolutem Alkohol benutzt werden. Möglicher Weise war hier die gleiche Methode von Erfolg. Um das salzsaure Salz in völlig wasserfreiem Zustande zu erlangen, wurde aus dem gesammten Reductionsprodukte, wie es beim Eindampfen des Destillats mit Salzsäure hinterblieben war, die Base mittelst Alkali in Freiheit gesetzt, mit Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit Stangenkali entwässert. Trockne, gasförmige Salzsäure schied aus dieser Lösung das in Chloroform unlösliche Chlorhydrat in völlig wasserfreiem Zustande ab. Beim Erhitzen des Salzes mit absolutem Alkohol ging indess nur sehr wenig in Lösung; das meiste hinterblieb in farblosen, blendend weissen Nädelchen. Aus 15 Grm. reducirtem Methylpyrazin konnten auf diese Weise 22 Grm. in absolutem Alkohol unlösliches Chlorhydrat gewonnen werden. Bei quantitativem Verlauf des Reductionsprocesses mussten 15 Grm. Methylpyrazin 27,5 Grm. salzsaures Methylpiperazin liefern. In den Mutterlaugen, in Chloroform, sowie im Alkohol konnten demnach noch 5,5 Grm. Chlorhydrat enthalten sein, die möglicher Weise eine stereoisomere Base repräsentirten. Nach Verdampfen von Chloroform und Alkohol wurde aus dem Rückstand die Base durch Kali wieder abgeschieden, in Chloroform aufgenommen, entwässert, von neuem mit trockner Salzsäure behandelt und auf diese Weise nochmals eine kleine Quantität des in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorhydrates erhalten. Die nunmehr im Chloroform und Alkohol verbliebenen Reste lieferten beim Benzoyliren ausschliesslich die gleiche Dibenzoylverbindung wie das in Alkohol unlösliche Chlorhydrat. Es berechtigt dies zu dem Schluss, dass aus Methylpyrazin bei seiner Reduction mittelst Natrium und Alkohol nur ein einziges Piperazin gebildet wird. Jene beim Dimethylpiperazin beobachteten Isomerien finden daher lediglich ihre Erklärung durch die früher gegebenen Ausführungen. Das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes im Methylpiperazin lässt übrigens noch eine Spaltung in optisch active Isomere erwarten.

Das Methylpiperazin wurde aus dem in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorhydrate gewonnen durch Zerlegen mit Aetz-

kali. Die Base schied sich ab in Form eines farblosen Oeles, welches mit Chloroform aufgenommen und in dieser Lösung mittelst Stangenkali entwässert wurde. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms auf dem Wasserbade sott der Rückstand glatt und ohne Zersetzung bei 155°—155,5° (Faden ganz im Dampf; 763 Mm. Barometerstand). Das Destillat erstarrt rasch schon im Kühlrohr zu blendend weissen, blättrigen Krystallen. Auch hier konnte, wie beim Dimethylpiperazin, directer Uebergang der Dämpfe in feste Form beobachtet werden; die Vorlage erfüllte sich mit prachtvoll glänzenden, äusserst dünnen, in allen Regenbogenfarben schillernden Blättchen. In Uebereinstimmung mit dem Piperazin und dem Dimethylpiperazin siedet also das Methylpiperazin beträchtlich höher — 20° — als die zugehörige Pyrazinbase. In Wasser ist es leicht löslich und mit stark alkalischer Reaction, desgleichen in Alkohol, in Chloroform und Benzol; auch in Aether ist es ziemlich löslich. Die Base besitzt den spec. Geruch der Piperazine, raucht an der Luft, zieht ebenso begierig Wasser wie Kohlensäure an und zerfliesst daher leicht. Im Wesentlichen begegnen wir bei diesem Piperazin den nämlichen Eigenschaften, wie sie beim Dimethylpiperazin ausführlich Erwähnung fanden.

In seinen Salzen tritt uns das Methylpiperazin als starke, zweisäurige Base entgegen, doch wohnt diesen Salzen nicht jene eminente Krystallisationsfähigkeit inne wie sie beim α-Dimethylpiperazin hervorgehoben wurde; in dieser Hinsicht gleicht es, wie bereits erwähnt, der β-Modification des Dimethylpiperazins.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{12}N_2.2HCl$, löst sich sehr leicht und mit saurer Reaction in Wasser. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Form von derben, farblosen, unregelmässig ausgebildeten Krystallen ab. Aus siedendem Alkohol erhält man das Salz in farblosen, glänzenden, wasserfreien Nadeln, die im Capillarrohr erhitzt, bei 248°—249° schmelzen.

0,1910 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,1480 Grm. H_2O und 0,2420 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2.2HCl$:	Gefunden:
C	34,72	34,55 %
H	8,10	8,58 „.

Das Platinsalz, $C_5H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$, ist in Wasser, wenn einmal gebildet, schwer löslich auch beim Erhitzen und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in wasserfreien, lebhaft glänzenden, rothen, prismatischen Krystallen ab. Das Salz verkohlt in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

0,1674 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0642 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,17	38,35 %.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser mässig schwer löslich und krystallisirt in wohlausgebildeten, glänzenden Prismen.

Das Pikrat, $C_5H_{12}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich den Pikraten anderer Piperazine in kaltem Wasser sehr wenig löslich und löst sich auch in siedendem Wasser sehr schwer. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen aus in gelben, glänzenden, unregelmässig begrenzten, blättrigen Krystallen. Im Capillarrohr erhitzt, färben sich diese gegen 250° dunkler und zersetzen sich bei 276°—278°, manchmal unter Verpuffung. In Alkohol löst sich das Pikrat noch schwerer als in Wasser.

0,1911 Grm. lieferten 0,0630 Grm. H_2O und 0,2560 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden:
C	36,56	36,52 %
H	3,22	3,66 „.

Das Dinitrosamin, $C_5H_{10}N_2\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}$, wird am besten so dargestellt, dass man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Methylpiperazin die nöthige Menge Natriumnitrit zugiebt und Salzsäure nach und nach beifügt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich zunächst ab in Form von feinen Oeltröpfchen, welche jedoch bald krystallinisch erstarren, namentlich beim Abkühlen. Das Nitrosamin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, weit leichter in Alkohol auch in der Kälte; in Aether löst es sich weniger leicht. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich bei langsamem Eindunsten in prachtvollen, grossen, farnkrautähnlichen, gestreiften und gezackten Blättern ab, welche im Aeussern den Nitrosaminen von β-Dimethylpiperazin und Dimethyläthylpiperazin ungemein ähnlich sind. Es schmilzt bei 71° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,1491 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,0912 Grm. H_2O und 0,2078 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2(NO)_2$:	Gefunden:
C	37,97	37,96 %
H	6,33	6,77 „.

Das Dibenzoylmethylpiperazin, $C_5H_{10}N_2\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$, wurde aus dem Chlorhydrat gewonnen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in wässriger Lösung. Die Verbindung scheidet sich alsbald in farblosen Flocken ab oder in körniger Form. Sie ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Natronlauge, sehr leicht dagegen in Alkohol, weniger in Aether. Am schönsten krystallisirt erhält man sie, wenn man die heisse, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Sie scheidet sich alsdann ab in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Täfelchen, welche wasserfrei sind und bei 146° bis 147° schmelzen.

0,1977 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,1215 Grm. H_2O und 0,5346 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2(CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	74,02	73,74 %
H	6,49	6,82 „.

Je nach dem Mischungsverhältniss von Alkohol und Wasser wird diese Verbindung auch in wasserhaltigen Krystallen erhalten von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_2.(CO.C_6H_5)_2+2H_2O$. Diese gleichfalls tafelförmigen, eigenthümlich zackigen Kryställchen zeigen einen mehr matten Glanz, schmelzen schon auf dem Wasserbade, verwittern über Schwefelsäure und verlieren dabei 10,5% Wasser, doch sehr allmählich und erst nach 6—8 tägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure.

0,2659 Grm. lufttrockne Substanz verloren über Schwefelsäure innerhalb 8 Tagen 0,0280 Grm. und weitere 0,0004 Grm. bei darauffolgendem Erhitzen auf 100°—105°.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2(CO.C_6H_5)_2+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,43	10,68 %.

Die entwässerte Verbindung schmilzt im Capillarrohr gleichfalls zwischen 146°—147° und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

Kiel, im September 1894.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLIII. Ortho-para-Dibromchinolin;

von

Ad. Claus und Arn. Caroselli.[1])

Für diese Verbindung, die aus dem o-p-Dibromanilin auf dem Wege der gewöhnlichen Chinolinsynthese in guter Ausbeute (a. a. O. S. 9) gewonnen wird, fanden wir die früheren Angaben von Claus und Geisler[2]) bestätigt. Feine, seideglänzende Nadeln, die bei 101° schmelzen, geben mit Jodmethyl keine additionelle Verbindung. — Von den Salzen haben wir dargestellt das

salzsaure Salz: $o\text{-}p\text{-}Br_2.C_9H_5N.HCl$, durch Auflösen der Base in heisser, rauchender Salzsäure und Stehenlassen der Lösung im Exsiccator. Derbe, farblose, plattenförmige Krystalle, die, vorsichtig getrocknet, bei 202° unzersetzt schmelzen. Bei längerem Liegen an der Luft verlieren sie Salzsäure und werden trübe; beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol erleiden sie gleichfalls Dissociation. —

Das Platindoppelsalz, $(o\text{-}p\text{-}Br_2.C_9H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als blondgelbes, aus kleinen, glänzenden Nädelchen bestehendes Pulver aus. Nach dem Trocknen erleidet die Verbindung bei der Schmelzpunktbestimmung im Röhrchen bei 289° vollständige Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

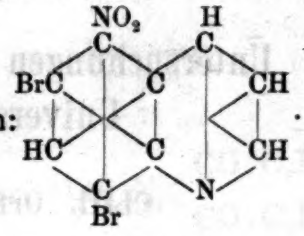
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,7	19,9 %.

---

[1]) Arnaldo Caroselli, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 378. — Vergl. auch La Coste, Ber. **15**, 599.

ana-Nitro-o-p-dibromchinolin:



Die Nitrirung des o-p-Dibromchinolins geht, wie schon früher angegeben, leicht vor sich und man erhält immer das nämliche Mononitroderivat, wenn nicht als ausschliessliches, so doch als weitaus überwiegendes Produkt der Reaction, am besten und mit günstigster Ausbeute, indem man das Dibromchinolin in der 20fachen Menge Schwefelsäure auflöst, sodann in der Kälte langsam die berechnete Menge rauchender Salpetersäure einträgt und endlich die Reactionsmasse, nachdem man sie noch einige Zeit auf dem Dampfbad erhitzt hat, in Wasser einträgt. Der direct gefällt schwach gelblich gefärbte Niederschlag liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln, die auch beim Sublimiren wieder in derselben Form gewonnen werden und in reiner Form bei 159° schmelzen, wonach die frühere Angabe des Schmelzpunktes (zu 162°) zu corrigiren ist.

Dieses ana-Nitro-o-p-dibromchinolin, für welches die Anastellung der Nitrogruppe weiter unten nachgewiesen wird, liefert noch ein krystallisirtes salzsaures Salz, das in der wiederholt beschriebenen Weise aus der Lösung in rauchender Salzsäure in grossen, durchsichtigen, plattenförmigen, meist übereinander geschobenen Prismen krystallisirt: Dieselben halten sich aber nur in der salzsauren Flüssigkeit und verlieren, wenn sie zum Trocknen z. B. auf einen Thonteller gebracht werden, unter Salzsäureabgabe bald ihren Glanz und zerfallen ebenso ganz, wie sie auch beim Versuch, sie mit verdünnter Salzsäure oder mit Wasser zu waschen, sofort dissociiren.

Das Platindoppelsalz,

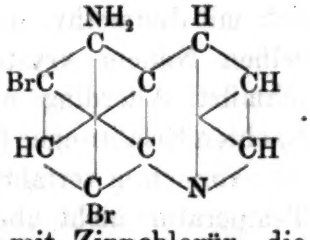
$$(\text{ana-}NO_2\text{-o-p-}Br_2\,.\,C_9H_4N\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4,$$

fällt aus der Lösung der Base in rauchender Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid als gelbes, krystallinisches Pulver, das vorsichtig lufttrocken gemacht werden muss. Das lufttrockne Präparat verliert beim Trocknen bis 120° nichts an

Gewicht und beginnt, in der Capillare erhitzt, sich bei 281° zu schwärzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,28	18,35 %.

ana-Amido-o-p-dibromchinolin:



Die Reduction der Nitroverbindung mit Zinnchlorür, die bei den ersten Versuchen unter Anwendung von alkoholischer Salzsäure keine guten Resultate ergab, wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Man löst das Nitrodibromchinolin in reichlicher concentrirter Salzsäure, setzt darauf soviel Wasser zu, bis bei gewöhnlicher Temperatur bleibende Trübung entstanden ist, erhitzt sodann, bis wieder klare Lösung entstanden ist, und trägt nun in diese kochende Flüssigkeit die in Salzsäure gelöste, berechnete Menge Zinnchlorür ein. Dabei entwickelt sich sofort eine intensiv rothe Färbung und das Zinndoppelsalz des gebildeten Amides krystallisirt zunächst in rothen, krystallinischen Massen aus. Nach etwa zweistündigem Kochen ist diese Ausscheidung wieder gelöst und nun fällt man mit Alkali und schüttelt die ganze Masse mit Aether aus. Um das Amidochinolin, das namentlich im feuchten Zustand an der Luft sich gern dunkel färbt, aus der ätherischen Lösung, ohne zur Trockne einzudampfen, zu gewinnen, versetzt man dieselbe mit Alkohol, destillirt den Aether ab und fällt aus der alkoholischen Lösung die Amidoverbindung mit Wasser aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Base in derben, kernigen, glänzenden Prismen, die, im einzelnen gesehen, nahezu farblos, in zusammenhängenden Massen gelbgrau gefärbt erscheinen. Sie schmelzen zunächst bei 171°, nach fortgesetzter Reinigung endlich bei 178°—180°.

	Berechnet für $C_9H_6N_2Br_2$:	Gefunden:
N	9,27	9,12 %.

Von besonderem Interesse muss es erscheinen, dass dieses ana-Amido-o-p-dibromchinolin, welches neuerdings in

meinem Institut von Hrn. Setzer auch aus dem ana-Amidochinolin durch directes Bromiren in Chloroform- oder Eisessig-Lösung und ebenso von Hrn. Cäsar aus dem ana-Amido-p-bromchinolin durch Weiterbromiren dargestellt worden ist, sich mit Jodmethyl vereinigt zu einem in schönen, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirenden Jodmethylat, das bei 238° schmilzt. Allerdings muss nach den von Hrn. Hülsenbeck gemachten Erfahrungen bei der Ausführung dieser Additionsreaction sehr vorsichtig verfahren werden und vor allem darf dabei die Temperatur nicht über 75° steigen, widrigenfalls Verharzung erfolgt. Immerhin aber ist doch ganz unverkennbar, dass durch den Eintritt der Amidogruppe in die Anastellung des o-p-Dibromchinolins dieser letzteren, als solche nicht addirenden, Verbindung die Fähigkeit, ein Jodmethylat zu bilden, verliehen wird, während andererseits Fälle bekannt sind, dass durch den Eintritt einer Amidogruppe in die Orthostellung, wie z. B. bei dem an sich recht leicht addirenden m-ana-Dichlorchinolin, die Addition auffallend erschwert wird; Vom o-Amido-m-ana-Dibromchinolin konnten wir das Jodmethylat bisher überhaupt nicht erhalten. — Ich komme bei anderer Gelegenheit darauf zurück.

Das salzsaure Salz, ana-NH_2-o-p-Br_2.C_9H_4N.HCl, krystallisirt aus der heissen Lösung der Base in wenig concentrirter Salzsäure in prachtvoll rubinrothen, durchsichtigen, pyramidal zugespitzten Nadeln und Säulen von starkem Glasglanz, meist zu fächerartigen Aggregaten verwachsen. Die lufttrocknen Krystalle erhalten sich beim Aufbewahren im Präparatengläschen unverändert, ohne an Glanz zu verlieren, beim Zusammenkommen mit Wasser erleiden sie sogleich Dissociation und beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzen sie sich gegen 216°, ohne zu schmelzen.

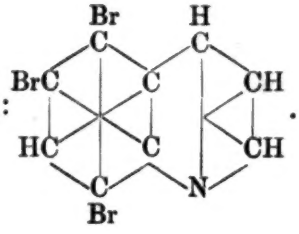
Das Platindoppelsalz,

$$(\text{ana-}NH_2\text{-o-p-}Br_2\,.\,C_9H_4N\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4,$$

fällt als orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der beständiger erscheint und nicht so leicht dissociirt. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt er bei 275° sich zu schwärzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,37	19,26 %

Auch das Zinndoppelsalz, wie es sich im Anfang der oben beschriebenen Reduction abscheidet, kann aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden: Glänzende, bräunlich dunkelrothe, meist keulenförmig verdickte Nadeln, die bei 325°—330° unter Zersetzung schmelzen.

VI.[1]) o-p-ana-Tribromchinolin: 

.

Die Diazotirung der Amidoverbindung in Bromwasserstoffsäure und die Umsetzung des Diazobromids mit Kupferbromür verläuft ohne jede besondere Schwierigkeit nach der gewöhnlichen Methode. Das nach beendigter Reaction durch Ueber treiben mit Wasserdampf gewonnene Produkt liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Chloroform und ebenso bei der Sublimation farblose, glänzende Nadeln, die bei 159° schmelzen und die Zusammensetzung eines Tribromchinolins besitzen.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,57	65,47 %.

Dasselbe Tribromchinolin ist, wie schon neulich erwähnt[2]), dargestellt worden 1. aus dem 2-4-5-Tribromanilin durch directe Synthese, 2. aus dem p-Nitroderivat des o-ana-Dibromchinolins und 3. aus dem o-Nitroderivat des p-ana-Dibromchinolins, so dass wohl kaum eine zweite derartige Verbindung vielseitiger und sicherer in ihrer Ortsbestimmung fundirt sein dürfte, als dieses o-p-ana-Tribromchinolin, und damit ist denn auch die Anastellung für die in das o-p-Dibromchinolin eingeführte Nitrogruppe mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. — Im Uebrigen ist, wie gesagt, das oben beschriebene ana-Amido-p-o-dibromchinolin vom Schmelzpunkt 178°—180° auch von Hrn. Setzer direct aus dem ana-Amidochinolin durch Bromiren erhalten, und damit ein weiterer

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **50**, 35 u. 31; **49**, 538; **42**, 328 u. 335.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **50**, 37.

überzeugender Beweis für die Anabeziehung der Amido-, resp. Nitro-Gruppe in unserer Verbindung erbracht.

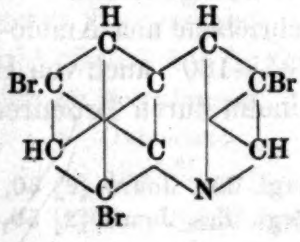
Als interessant sei noch besonders hervorgehoben, dass hier der Schmelzpunkt der Tribrom- und der Nitrodibrom-Verbindung (159°) genau zusammenfallen, dass es also in diesem Fall für den Schmelzpunkt keinen Unterschied macht, ob die Anastellung durch einen Nitrorest, oder durch ein Bromatom besetzt ist. Für die beiden anderen Stellen (o- und p-) trifft das Gleiche nicht zu, denn o-Nitro-p-ana-dibromchinolin schmilzt bei 152°, und p-Nitro-o-ana-dibromchinolin bei 151°, so dass also mit dem Eintreten von Brom für die Nitrogruppe bei diesen Verbindungen eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 7°, resp. um 8° hervorgerufen wird.

Das salzsaure Salz des o-p-ana-Tribromchinolins krystallisirt sehr schön in glasglänzenden, grossen Prismen und Säulen und wird leicht beim Concentriren der Auflösung in concentrirter Salzsäure erhalten; allein es ist so unbeständig, dass die Krystalle bei jedem Versuch, sie im trocknen Zustand zu gewinnen, unter Abgabe der Salzsäure zerfallen; unter der salzsauren Mutterlauge in luftdichtschliessendem Gefäss lassen sie sich unverändert aufbewahren.

Das Platindoppelsalz, $(o\text{-}p\text{-}ana\text{-}Br_3.C_9H_4N.HCl)_2.PtCl_4$, fällt als hellgelber, pulveriger Niederschlag beim Vermischen der stark salzsauren Lösungen der beiden Componenten. Aus kochender Salzsäure lässt sich dieser Niederschlag umkrystallisiren und liefert dann bronceglänzende, bräunlichgelbe Nädelchen. — Das Salz dissociirt auch beim Zusammentreffen mit verdünnteren Mineralsäuren leicht und muss mit Vorsicht unter der Glocke über Aetzkalk getrocknet werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt es sich bei 254° unter Schwärzung zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,19	17,39 %.

o-p-β-Tribromchinolin:



Dieses Tribromchinolin ist diejenige Verbindung, welche von uns bisher fälschlich als o-p-γ-Tribromderivat[1]) bezeichnet worden ist, für welche aber durch die neueren Untersuchungen von Claus und Howitz[2]), ebenso wie für alle die nach der Methode Claus-Collischonn durch directe Bromirung dargestellten und bisher als γ-Bromderivate des Chinolins bezeichneten Verbindungen, zweifellos nachgewiesen ist, dass das in den Pyridinring eingetretene Bromatom nicht — wie man bisher irrthümlicher Weise annehmen zu müssen glaubte — die γ-Stelle, sondern die β-Stellung eingenommen hat. — Es ist diese, ihrer Constitution nach nunmehr wohl endlich richtig definirte Verbindung das ältestbekannte, von Lubavin im nicht ganz reinen Zustand mit dem Schmelzp. 173° charakterisirte Tribromchinolin, welches wie beim Bromiren des einfachen Chinolins, so auch mit Vorliebe beim Bromiren aller, in o- oder p-Stellung einen durch Brom verdrängbaren Substituenten enthaltenden Derivate entsteht, und sich besonders durch die Eigenschaft auszeichnet, gewisse Verunreinigungen in geringen Mengen unter Annahme eines ganz constanten Schmelzpunktes ausserordentlich fest zu halten und so in dieser nicht ganz reinen Form den Eindruck eines besonderen chemischen Individuums zu erwecken. Wie schon früher (a. a. O. S. 334) angegeben, besteht die beste Methode zur Reinigung solcher Präparate darin, dieselben mit starker Salpetersäure zur Lösung zu kochen. Die Verunreinigungen werden dabei in der einen oder andern Weise entfernt oder verändert, während das o-p-β-Tribromchinolin unverändert gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von Wasser gereinigt ausgeschieden wird. Durch einmaliges Sublimiren dieses Produkts erhält man die blendendweissen, schönen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 169,5°.

Was die Entstehungsweisen dieses Tribromchinolins anbetrifft, so haben wir eine Beobachtung gemacht, welche für die Richtigkeit der früher an die Bromirungsbeziehungen des Chinolins geknüpften Betrachtungen eine interessante Bestätigung liefert. Es führt sich nämlich in das o-p-Dibromchinolin direct auf einfachem Wege ein drittes Bromatom in die

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 328 ff. [2]) Das. 50, 232 ff.

β-Stellung des Pyridinkernes ein, und das ist in der That der einzige Fall, in dem es bisher möglich gewesen ist, ohne Anwendung des Claus-Collischonn'schen Verfahrens in ein benzolseitig substituirtes Chinolin Brom glatt in die β-Stellung zu substituiren. — Man braucht in die siedende Auflösung des o-p-Dibromchinolins in Chloroform nur die berechnete Menge von 1 Mol. Brom langsam einzutragen und die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Reactionsmasse, event. nach einigem Concentriren, erkalten zu lassen, um ein Produkt zu gewinnen, das nach einmaliger vorsichtiger Sublimation, bei der die geringen Mengen der weniger leicht sublimirbaren Tetrabromverbindung zurückbleiben, die reinen Krystalle des Tribromchinolins mit dem Schmelzp. 169° in sehr guter Ausbeute erhalten lässt. — Alle in analoger Weise mit den isomeren Dibromchinolinen ausgeführten Versuche ergaben stets nur negativen Erfolg, und da auch weitere substituirte Derivate des o-p-Dibromchinolins, wie das oben beschriebene ana-Nitro-o-p-dibrom- und das ana-o-p-Tribrom-Chinolin, die Reaction dieser einfachen directen Bromirung nicht gestatten, so geht aus diesen Thatsachen wohl zur Genüge hervor, dass gerade die drei Positionen o-p-β für diese Bromirungsvorgänge in einer besonderen Relation zu einander stehen.

Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen des o-p-β-Tribromchinolins, so ist nach allen unseren Erfahrungen die o-Sulfonsäure des Chinolins bei richtiger Ausführung der Bromirung ohne Zweifel das empfehlenswertheste und ausgiebigste Material. — Trägt man in die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung der o-Sulfonsäure in Wasser (20 Grm. auf 1 Lit.) vorsichtig unter fortwährendem Schütteln (sonst erfolgt leicht weitgehende Verharzung) 3 Mol. Brom ein, so scheidet sich nach beendigter Zugabe des Broms beim Erkalten zunächst ein Bromadditionsprodukt der Sulfonsäure in Form von glänzenden Blättchen ab und erst durch einige Zeit anhaltendes Erhitzen der ganzen Reactionsmasse zum Kochen wird die Bildung des Tribromchinolins bewirkt. Da die Ausbeute jedoch unter diesen Versuchsbedingungen eine verhältnissmässig wenig befriedigende ist, so wurde bei einem der ersten Versuche, um das Material möglichst auszunutzen, die von dem gewonnenen Tribromchinolin abfiltrirte, saure Flüssigkeit für die

nächste Bromirung statt Wassers als Lösungsmittel angewendet und dabei die Beobachtung gemacht, dass unter diesen Umständen eine bedeutend reichlichere, durchaus befriedigende Ausbeute an o-p-β-Tribromchinolin gewonnen wird. Besonders angestellte Untersuchungen[1]) haben es dann bestätigt, dass in der That durch das gleichzeitige Vorhandensein von Schwefelsäure und Bromwasserstoff die glatte Ueberführung der Sulfonsäure in Tribromchinolin ganz wesentlich begünstigt wird. — Das bei dieser Darstellungsmethode meistens in Form von kleinen, gelbgefärbten Nadeln gewonnene Rohprodukt wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und ein- oder zweimaliges Sublimiren leicht vollkommen rein in den farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 169° erhalten.

Nach den zuerst von Claus und Welter[2]) gemachten und später von Claus und Heermann[3]) bestätigten Angaben wird in ganz charakteristischer Weise beim Nitriren dieses Tribromchinolins ein bei 208°—209° constant schmelzendes Mischprodukt in Gestalt einer gelblichen, flockigen Masse erhalten, welches durch geeignetes Behandeln mit Alkohol leicht in zwei Componenten zerlegt werden kann. Von diesen ist der eine, welcher in Alkohol, auch in kochendem, so gut wie unlöslich ist und aus Chloroform in schönen, meist grünlich erscheinenden, glänzenden Prismen mit dem Schmelzp. 215° krystallisirt, bereits früher von uns (a. a. O.) genauer untersucht und als ana-Nitro-o-p-β-tribromchinolin definirt. Es ist schon von Welter aus ihm durch Reduction die bei 196° schmelzende Amidoverbindung (a. a. O. S. 245) dargestellt und aus dieser durch Einführung von Brom an Stelle der Amidogruppe über das Diazoderivat das o-p-ana-β-Tetrabromchinolin mit dem Schmelzp. 205° erhalten worden (s. w. u.).

Der zweite Bestandtheil, der von kochendem Alkohol gelöst wird, krystallisirt beim Erkalten dieser Lösungen in seideglänzenden, gern eine gelbliche oder grünliche Färbung annehmenden Nädelchen, die bei 195° constant schmelzen und aus Alkohol, Aether oder Chloroform unverändert mit dem gleichen Schmelzpunkt wieder erhalten werden. Die Substanz, die ihren

[1]) Vergl. Caroselli, Inaug.-Dissert., S. 36 ff.
[2]) Dies. Journ. [2] 42, 243. [3]) Das. S. 330.

Eigenschaften nach unbedingt als ein isomeres zweites Nitroderivat unseres Tribromchinolin erscheint, wird immer nur in sehr geringer Menge erhalten, und als wir durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Nitrirung die Mengenverhältnisse der beiden Produkte zu variiren suchten, fanden wir zunächst, dass, wenn das Sieden mit der Nitrirungsflüssigkeit längere Zeit als 4—5 Stunden fortgesetzt wird, die Ausbeute an diesem in Alkohol löslichen Produkt immer geringer, dagegen fast ausschliesslich die bei 215° schmelzende ana-Nitroverbindung erhalten wird. — Verfährt man aber nach der früher gegebenen Vorschrift und lässt die Nitrirungsflüssigkeit nur etwa 3—4 Stunden lang kochen, so erhält man stets das bei 208°—210° schmelzende Mischprodukt, das sich durch Alkohol so sicher und leicht in die beiden, bei 215° und bei 195° schmelzenden Componenten zerlegt, dass man mit Recht diese Reaction als sicheres und schnelles Mittel zur Erkennung und Definirung des o-p-β-Tribromchinolins bezeichnen und benutzen kann. Und dennoch ist dieses zweite, in Alkohol lösliche, constant bei 195° schmelzende Produkt kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch von wenig Tribromchinolin mit dem ana-Nitroderivat, welches nicht nur einen eigenen constanten Schmelzpunkt angenommen, sondern auch die Löslichkeit des Hauptbestandtheiles geändert hat: ein so recht eclatantes Beispiel dafür, wie manche Chinolinderivate durch gewisse, oft recht minutiöse Verunreinigungen Eigenschaften annehmen, die sie als ganz andere, eigene Verbindungen erscheinen lassen.

Der Nachweis, dass dieses zweite Nitrirungsprodukt nichts anderes ist als die durch etwas unverändertes Tribromchinolin verunreinigte ana-Nitroverbindung, ergab sich zunächst, als wir aus demselben die zugehörige Amidoverbindung darstellten und diese über die Diazoverbindung in das entsprechende Tetrabromchinolin überführten: Wir erhielten dabei die bei 230° schmelzenden rothen Kryställchen des Zinndoppelsalzes, aus dessen Zersetzung eine Base hervorging, die allerdings zunächst bei 119° schmolz, nach einigem Reinigen jedoch den Schmelzpunkt 192° annahm und nun bei der Ersetzung der Amidogruppe durch Brom zu demselben o-p-ana-β-Tetrabromchinolin (gefundener Schmelzp. 203°) führte, welches auch aus der reinen

ana-Nitroverbindung mit dem Schmelzp. 205° erhalten wird. Im Uebrigen gelingt es auch noch auf eine andere Weise aus dem Nitrirungsprodukt des o-p-β-Tribromchinolin diese charakteristische unreine Form des ana-Nitroderivats zu isoliren. Wenn man nämlich das in der vorgeschriebenen Weise erhaltene, bei 208°—209° schmelzende Rohprodukt in Chloroform löst und diese Lösung mit Wasser tüchtig durchschüttelt, so wird dadurch das reine ana-Nitrotribromchinolin, das nach dem Filtriren und Trocknen durch einmaliges Umkrystallisiren sofort die bei 215° schmelzenden Krystalle liefert, zum grössten Theil ausgeschieden. — Bringt man die mit Wasser durchgeschüttelte Chloroformlösung nach dem Trocknen zur Krystallisation, so erhält man ein Produkt, das mit Zurücklassung eines geringeren, unlöslichen Rückstandes von kochendem Alkohol fast ganz aufgenommen wird, und aus dieser Lösung gewinnt man beim Erkalten wieder die meist gelblich gefärbten Krystallnadeln mit dem auch bei wiederholtem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmelzp. 195°—196°. — Als von diesem Produkt eine reichlichere Quantität der langsamen Sublimation unterworfen wurde, da gelang es auf diese Weise auch direct, die beiden Bestandtheile in Substanz auseinander zu bringen. In die Vorlage sublimirte das Tribromchinolin, das sofort den Schmelzp. 169° zeigte, im Sublimationsgefäss hinterblieb das viel schwerer flüchtige ana-Nitroprodukt in Form von Nadeln, die beim Umkrystallisiren aus Chloroform die charakteristischen, bei 215° schmelzenden Prismen liefern.

Ist damit unzweifelhaft nachgewiesen, dass bei dieser Nitrirung des o-p-β-Tribromchinolins immer nur das eine, die Nitrogruppe in Anastellung enthaltende Nitrotribromchinolin entsteht, so muss hier doch noch ein anderes, höchst interessantes Produkt erwähnt werden, das allerdings nicht ein nitrirtes Derivat des Tribromchinolins ist, aber doch entsteht bei den Versuchen, die Nitrirung desselben durch längeres Kochen mit nur der berechneten Menge Salpetersäure und einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat zu vollziehen. Wenn ein solches Reactionsgemisch etwa 5 Stunden lang zum lebhaften Sieden erhitzt worden ist, entsteht weder direct beim Eingiessen desselben in kaltes Wasser, noch bei längerem Stehen einer solchen verdünnten Lösung eine Ausscheidung, sondern erst

nach Zugabe von Ammoniak bis zur beginnenden alkalischen Reaction entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Chloroform in ausserordentlich charakteristischer Form einen aus haarfeinen Nädelchen gebildeten papierähnlichen Filz entstehen lässt; auch beim Sublimiren werden ähnliche feine, verfilzte, farblose Nädelchen erhalten, beide schmelzen im Capillarröhrchen bei 239°. — Dieselbe Substanz entsteht, wie wir durch besondere Versuche constatirt haben, auch aus dem ana-Nitro-o-p-β-tribromchinolin, wenn dieses mit Schwefelsäure gekocht wird, unter deutlicher Entwicklung eines Gases (Stickstoff?), und da bei der Analyse ziemlich genau auf Tribromchinolin stimmende Zahlen erhalten wurden, so wird man nicht fehl gehen, die neue Verbindung bei ihrem hohen Schmelzpunkt als ein Condensationsprodukt, als

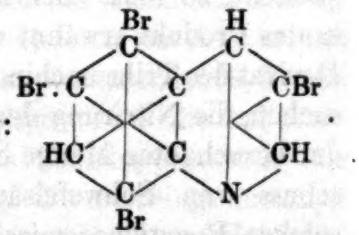
Hexabromdichinolyl, $C_{18}H_6Br_6N_2$, anzusehen, zumal eine in Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführte Molekularbestimmung nach Raoult die Zahl 696 finden liess, während die gegebene Formel der Atomsumme 730 entspricht.

	Berechnet für $C_{18}H_6Br_6N_2$:	Gefunden:
Br	65,75	65,43 %
N	3,83	4,40 „ .

In Alkalien und in Salzsäure ist diese Verbindung vollständig unlöslich, wird dagegen verhältnissmässig leicht von heissem Eisessig aufgenommen und ist, wie gesagt, am besten löslich in heissem Chloroform. — Weitere Untersuchungen haben bisher noch nicht ausgeführt werden können, doch dürften dieselben nicht ohne allgemeineres Interesse sein, da unter den gleichen Umständen auch aus anderen Chinolinderivaten, wie z. B. aus dem o-ana-β-Tribromchinolin, ganz ähnliche Verbindungen zu entstehen scheinen.

---

o-p-ana-β-Tetrabromchinolin:



Diese von Claus und Reinhard[1]) vor etwa einem halben Jahr noch unter der irrthümlichen Bezeichnung γ- anstatt β-

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 539.

beschriebene Verbindung ist, wie dort angegeben, von Claus und Reinhard durch Einwirkung von Brom sowohl aus der o-Sulfonsäure, wie aus der ana-Sulfonsäure des p-Bromchinolins erhalten. Damit stimmt überein, dass wir dieselbe — worauf im Folgenden noch mit einigen Angaben zurückgekommen wird — aus dem oben beschriebenen o-p-ana-Tribromchinolin durch directes Bromiren und endlich, wie schon früher Claus und Welter, auch aus dem o-p-β-Tribromchinolin über dessen ana-Nitroverbindung durch Austausch der Nitrogruppe gegen Brom dargestellt haben. — Aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch das bei der Darstellung des β-Bromchinolins und bei der Weiterbromirung dieses Monobromderivates immer entstehende und regelmässig mit dem Schmelzp. 198° erhaltene Tetrabromchinolin dieselbe, durch etwas niedriger bromirte Substanz verunreigte[1]) Verbindung, und es würde sich also auch hier wieder um eine solche Pseudoform handeln, welche in Folge des Gehaltes an einer bestimmten Vereinigung gewisse, constant bleibende Eigenschaften angenommen hat. Indessen möchte ich diese Vermuthung doch nicht mehr mit der gleichen Sicherheit wie früher aussprechen, da das aus der Chinolin-ana-sulfonsäure beim Bromiren entstehende, ebenfalls durch den Schmelzp. 198° charakterisirte Bromprodukt neuerdings von Wahrendorf als ein Gemisch von wenig, bei 158° schmelzendem o-ana-β-Tribromchinolin mit o-m-ana-β-Tetrabromchinolin vom Schmelzp. 255° definirt und in diese beiden Componenten zerlegt worden ist.

Was die Weiterbromirung des o-p-ana-Tribromchinolins anbetrifft, so war nach der oben für das o-p-Dibromchinolin beschriebenen Ueberführung in das o-p-β-Tribromchinolin wohl zu erwarten, dass auch in diesem Fall die Einführung des Bromatoms in die β-Stellung ebenso leicht und einfach auch ohne die Umständlichkeit des Claus-Collischonn'schen Verfahrens gelingen möchte. Dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, vielmehr bleibt das o-p-ana-Tribromchinolin nicht nur beim Kochen seiner Chloroformlösung mit Brom im offnen Gefäss, sondern auch beim Erhitzen derselben

[1]) Vergl. Analyse, dies. Journ. [2] 42, 246.

im geschlossenen Rohr auf 100° ganz unverändert. Ja auch aus dem o-p-ana-Tribromchinolinhydrobromat-Dibromid entsteht nicht nach dem gewöhnlichen Verfahren durch trockne Destillation das Tetrabromchinolin, sondern aus dieser Reaction geht nur unverändertes Trihromchinolin wieder hervor: Und erst durch vierstündiges Erhitzen auf 200° im Rohr wird dieses bromwasserstoffsaure Dibromid in der Weise zersetzt, dass wenigstens für einen beträchtlichen Theil des Tribromchinolins die Bromirung in die β-Stellung sich vollzieht. — Durch seine geringe Löslichkeit in Salzsäure, resp. in heissem Alkobol ist das Tetrabromchinolin ziemlich einfach von der Tribromverbindung zu befreien, und während man aus den bei dieser Trennung entstandenen Lösungen Gemische der beiden Substanzen, meist mit dem Schmelzp. 185° erhält, bleibt das erstere, als Rohmaterial zunächst den Schmelzp. 210° zeigend, zurück. Durch Sublimation wird daraus die reine Verbindung in kleinen, farblosen Nädelchen, bei 205° schmelzend, gewonnen.

Während in dem o-p-Dibromchinolin demnach, wie oben gezeigt, die Bromirung der β-Stellung hervorragend leicht vor sich geht, gilt das Gleiche für die o-p-ana-Tribromverbindung nicht mehr, sondern hier ist offenbar in Folge der Anhäufung des Broms mit einem dritten Atom am Benzolring die Einführung des vierten Bromatoms auch in die β-Stellung erschwert.

Freiburg i. B., Februar 1895.

CLIV. Ortho-ana-Dibromchinolin;

von

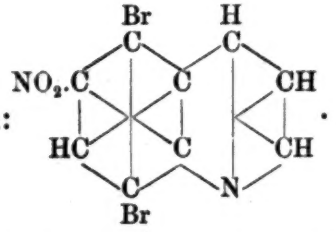
Ad. Claus und **F. Wolf.**

Im Anschluss an die früheren Mittheilungen von Claus und Geisler[1]) handelte es sich vor Allem darum, für das schon von ihnen dargestellte Nitroderivat dieses o-ana-Dibromchinolins die Ortsbestimmung der Nitrogruppe auszu-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 376.

führen, da die dem substituirenden Eintritt des Nitrorestes in das Chinolin für gewöhnlich zugängigen Stellen in dieser Verbindung bereits durch Brom besetzt sind. Wie unsere im Folgenden kurz beschriebene Untersuchung ergeben hat, ist das nach der früher (a. a. O.) angegebenen Methode leicht entstehende Nitroprodukt das:

p-Nitro-o-ana-dibromchinolin:



Die Reduction dieser Nitroverbindung geht, wie gleichfalls schon früher angegeben, leicht und glatt mittelst Zinnchlorür vor sich, wenn man die Reaction in concentrirter oder in alkoholischer Salzsäure ausführt. — Das in der gewöhnlichen Weise gereinigte

p-Amido-o-ana-dibromchinolin,

$$p\text{-}NH_2\text{-}o\text{-}ana\text{-}Br_2 . C_9H_4N,$$

ist mit Wasserdampf flüchtig, in Chloroform, Benzol, Aether, Alkohol etc. leicht löslich und krystallisirt in fast farblosen, gern einen Teint annehmenden Nadeln, welche bei 162° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,4 %.

In Säuren löst sich diese Amidoverbindung mit intensiver gelbrother Farbe auf und das salzsaure Salz wird in der gewöhnlichen schon oft beschriebenen Weise leicht in grossen, ebenso gefärbten Blättern krystallisirt erhalten. Dieselben sind jedoch, wie es scheint, sehr wenig beständig und geben beim Erhitzen im Capillarröhrchen den Schmelzpunkt der freien Base, wieder 162°.

Die Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen, zuletzt unter mehrstündigem Einhalten einer Temperatur von 150° ausgeführt wurden, um eine Verbindung dieses Amidodibromchinolins mit Jodmethyl zu erzielen, waren durchaus von negativem Erfolg begleitet und liessen, soweit nicht unverkennbare Verharzung eingetreten war, das unveränderte Ausgangsmaterial mit dem Schmelzp. 162° wiedergewinnen.

Das Platindoppelsalz,

$(p\text{-}NH_2\text{-}o\text{-}ana\text{-}Br_2.C_9H_4N.HCl)_2.PtCl_4$,

scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,37	19,5 %.

Die Diazotirung der Amidogruppe im p-Amido-o-ana-dibromchinolin scheint nicht oder nur sehr langsam beim Abkühlen unter 0° zu erfolgen, dagegen geht sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur glatt vor sich unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags, der sich nach einigem Stehen in eine dichte Masse von goldgelber Farbe verwandelt. Dieses Produkt, Flüssigkeit sammt Niederschlag, wurde langsam in kochende Kupferbromür-Lösung eingetragen und schliesslich bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung noch zum Sieden erhitzt. — Das in der gewöhnlichen Weise gewonnene und gereinigte Produkt liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln, welche die Zusammensetzung eines Tribromchinolins besitzen und sich durch den constanten Schmelzp. 159° als das o-p-ana-Tribromchinolin charakterisiren.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,6	65,2 %.

Auch das aus diesem so erhaltenen Tribromchinolin dargestellte salzsaure Salz, sowie ebenfalls das weiter aus letzterem gewonnene Platindoppelsalz zeigen genau die früher (a. a. O.) von Claus und Caroselli[1]) für diese Verbindungen des o-p-ana-Tribromchinolins angegebenen Eigenschaften. Um jedoch, zumal bei der immerhin nicht eben prägnanten, im Ganzen eigentlich mehr negativen Charakteristik dieser Salze, die Parastellung für das dritte Bromatom so sicher, wie möglich, festzustellen und keins der gegenwärtig zu diesem Zweck zu Gebote stehenden Mittel zu versäumen, musste es wünschenswerth erscheinen, auch noch die Weiterbromirung nach der Claus-Collischonn'schen Methode für dieses Tribromchinolin zur Ausführung zu bringen.

In der That gelang die Reaction nach der neulich (a. a. O. S. 489) gegebenen Vorschrift ohne jede Schwierigkeit, und

[1]) Vergl. Claus u. Caroselli, dies. Journ. [2] 51, 482.

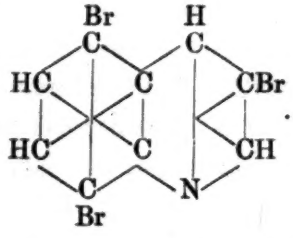
das erhaltene, nach oberflächlicher Reinigung bereits bei 197° schmelzende Produkt lieferte bei der Sublimation die weissen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 205°, die auch in ihren sonstigen Eigenschaften, sich in Alkohol, Salzsäure etc. nur wenig, in Chloroform dagegen leichter zu lösen, mit dem als o-p-ana-β- definirten Tetrabromchinolin[1]) vollkommen übereinstimmen und bei der Brombestimmung folgendes Resultat ergaben.

	Berechnet für $C_9H_3Br_4N$:	Gefunden:
Br	71,6	71,3 %.

Und damit dürfte denn der sichere Beweis geliefert sein, dass, wie in dem oben beschriebenen Tribromchinolin das dritte Bromatom, so auch in dem, den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildenden Nitroderivat des o-ana-Dibromchinolins die von diesem Bromatom ersetzte Nitrogruppe die Parastellung einnimmt.

---

o-ana-β-Tribromchinolin:



Diese von Claus und Heermann[2]) zuerst dargestellte und unter der irrthümlichen Bezeichnung: „o-ana-γ-Tribromchinolin“ als II. beschriebene Verbindung bedurfte einer etwas eingehenderen Untersuchung. — Zunächst wurde versucht, ob in analoger Weise, wie das für die Darstellung des o-p-β-Tribromchinolins[3]) durch directes Bromiren des o-p-Dibromchinolins festgestellt ist, auch mit dem o-ana-Dibromchinolin die Einführung eines weiteren Bromatoms in die β-Stellung durch einfaches Kochen mit Brom in Chloroformlösung vollzogen werden kann. Dieses ist nach unseren unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt ausgeführten Untersuchungen entschieden nicht der Fall und in diesem Verhalten ist der Unterschied zwischen dem o-p- und dem

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 489. [2]) Das. 42, 335.
[3]) Vergl. Claus u. Caroselli, dies. Journ. [2] 51, 483.

o-ana-Dibromchinolin ein so ausgesprochener, wie zwischen den Repräsentanten zweier ganz verschiedener Körperklassen. — Allerdings erhält man, wie das auch schon von Claus und Geisler[1]) angeführt ist, namentlich nach längerem Kochen mit Brom beim Verarbeiten der Reactionsmasse als Produkt ein Präparat, das auch nach der Sublimation den scheinbar constanten Schmelzp. 114°—115° zeigt; Allein es ergiebt sich doch leicht, dass in dieser Substanz ebenso wenig das neugebildete Tribromchinolin, wie überhaupt eine homogene Verbindung vorliegt. Denn wenn man z. B. — um gleich das einfachste Reinigungsverfahren anzuführen — das bei 115° schmelzende Präparat in Eisessig auflöst, dieser Lösung etwas Wasser, jedoch so, dass keine Fällung entsteht, hinzufügt und nun etwa 10—14 Stunden lang stehen lässt, so findet man nach dieser Zeit in geringer Menge eine Auscheidung von meist schmutziggelb gefärbten Körnchen vor, die sich durch ihren auffallend hohen Schmelzp. 230°—240° auszeichnen und offenbar die, der Menge nach, recht geringfügige Verunreinigung darstellen, durch deren Vorhandensein der Schmelzpunkt des zum weitaus überwiegenden Theil unverändert gebliebenen o-ana-Dibromchinolins um 12°—13° heruntergedrückt wurde. Dass dem so ist, geht zweifellos daraus hervor, dass aus der von diesen Körnchen abfiltrirten Essigsäure-Lösung nunmehr auf Zusatz der nöthigen Menge Wasser das reine Ausgangsmaterial mit dem Schmelzp. 126° ausfällt.

Wie gesagt, ist die Menge des bei dieser Reaction entstehenden, hochschmelzenden Produktes immer nur eine ausserordentlich geringe, und wir haben trotz vielfacher Wiederholung des Processes eine zur genaueren Untersuchung genügende Quantität uns nicht verschaffen können. Ob dieses Nebenprodukt, wie sich wohl aus mancherlei anderen Beobachtungen als wahrscheinlich folgern lässt, wirklich ein Dichinolylartiges Condensationsprodukt ist, muss vor der Hand noch dahingestellt bleiben. — Das aber ist durch unsere vielseitigen Versuche jedenfalls um so sicherer nachgewiesen, dass auf diese Weise die Ueberführung des o-ana-Dibromchinolins in die o-ana-β-Tribromverbindung sich nicht erreichen

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 377.

lässt. Die Darstellung dieser letzteren Verbindung gelingt vielmehr nur unter Anwendung des Claus-Collischonn'schen Verfahrens und für diese Reaction fanden wir alle die früher von Claus und Heermann a. a. O. gemachten Angaben auch bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieses Tribromchinolins (Schmelzp. 168°; bildet kein Jodmethylat etc.) vollkommen bestätigt.

Nur in Betreff der bei den Nitrirungsversuchen stattfindenden Vorgänge, die übrigens in ihrem äusseren Verlauf durchaus den früheren vorläufigen Angaben Heermann's entsprechen, sind wir bei der eingehenderen Untersuchung der erhaltenen Produkte für die Interpretation derselben zu einem wesentlich abweichenden Resultat gekommen.

Während rauchende Salpetersäure und auch Gemische von Salpeter-Schwefel-Säure in der Kälte kaum auf das o-ana-β-Tribromchinolin einwirken, verläuft die Reaction am besten durch Erhitzen des Chinolins mit dem Nitrirungsgemisch auf dem Wasserbad: Allein auch hierbei ist eine gewisse Beschränkung nöthig, da bei längerem Erwärmen durch das Vorhandensein eines grösseren Ueberschusses von Salpetersäure die Umsetzung offenbar unter Zerstörung des Chinolinkerns weiter geht, so dass sich unter Umständen aus der Reactionsflüssigkeit schliesslich ein festes organisches Produkt überhaupt nicht mehr isoliren lässt. — Wird der Process richtig geleitet, z. B. derart, dass man unter Erwärmen auf dem Dampfbad in die Auflösung des Tribromchinolins in Schwefelsäurehydrat etwa das Doppelte der berechneten Menge rauchender Salpetersäure langsam einträgt, dann aber mit dem Digeriren bald aufhört und die Reactionsmasse in kaltes Wasser eingiesst, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Behandeln mit Alkohol, so wie es von Claus und Heermann a. a. O. beschrieben ist, in zwei Theile zerlegen lässt.

Es ist der weitaus kleinere Theil des Nitrirungsproduktes, welcher beim Kochen mit etwa 90procent. Alkohol von diesem gelöst wird, und wenn man diese Lösung eindunstet, so hinterbleibt zunächst ein hellbraunes, spröde werdendes Harz, das jedoch bei der Sublimation Krystalle ergiebt, kleine, spitze, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 195°—196°. — Dieses Präparat

dürfte wohl als das p-Nitroderivat des o-ana-β-Tribromchinolins anzusprechen sein: Allein etwas präciseres mit Bestimmtheit anzugeben, sind wir auch heute nicht in der Lage, da diese Verbindung, wie das ja auch schon früher hervorgehoben ist, immer nur in ausserordentlich geringer Menge resultirt. Uebrigens scheint nach unserer, aus mehrfach wiederholten Versuchen gesammelter Erfahrung noch die relativ günstigste Ausbeute erhalten zu werden, wenn nur kleine Mengen Tribromchinolin auf einmal in einer Operation verarbeitet werden, und das dürfte daher kommen, dass von einem bestimmten Verhältniss ab, wohl in Folge der längeren Andauer des Erhitzens, durch weitere Zersetzung etwa ebensoviel von dem bereits gebildeten Nitroprodukt wieder verloren geht, als neues aus dem noch vorhandenen Ausgangsmaterial erzeugt wird.

Was das zweite Produkt anbetrifft, das nach dem Auskochen mit 90procent. Alkohol ungelöst zurückbleibt, so erscheint dasselbe in der Regel in der ziemlich gleichen Form eines grauweissen, körnigen Rückstandes, der in diesem rohen Zustand etwa gegen 148°—150° schmilzt und durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol oder Petroläther meist büschelförmig vereinigte Krystallnadeln liefert, die ebenso wie die bei der schnellen Sublimation aus ihm erhaltenen Krystalle im Schmelzpunkt nicht wesentlich abweichen und schliesslich mit 157°—158° einen constanten Schmelzpunkt zu erreichen scheinen. — Auffallen muss nur, dass diese Krystalle auf dem Platinblech in der Flamme ganz ruhig schmelzen und desgleichen ohne die geringste Verpuffungserscheinung verbrennen. Und in der That, dass in ihnen ebenso wenig eine nitrirte, wie überhaupt eine einheitliche Substanz vorliegt, ist nicht mehr zu verkennen, sobald man sie der fractionirten Sublimation bei genau begrenzter, innerhalb bestimmter Grenzen constant erhaltener Temperatur unterwirft. Solange die Sublimationstemperatur nämlich 100° nicht überschreitet, sublimiren langsam aber gleichmässig farblose, feine, kleine Nädelchen, die sich zu einer dichten, flockigen Masse zusammensetzen und sich, wie schon durch dieses Verhalten, vor Allem unverkennbar durch ihren Schmelzpunkt von 168° als unverändertes o-ana-β-Tribromchinolin zu erkennen geben. —

Hat die Sublimation innerhalb 90°—100° ihr Ende erreicht, so wird es nöthig, die Temperatur auf, resp. über 120° zu steigern, ehe sich aus dem, im Ganzen geringen, meist braungrauen Rückstand eine neue Sublimation entwickelt. Und innerhalb der Temperatur von 120°—130° erhält man nun in langen, mehr derben, farblosen Nadeln ein Sublimat von durchaus andersartigem Aussehen und Habitus, das sich namentlich durch seinen Schmelzpunkt, der gegen 236° liegt, charakterisirt. — Diese hochschmelzende Verbindung zeigt sich so gut wie unlöslich in heissem Alkohol, in Eisessig und in conc. Salzsäure, dagegen wird sie von conc. Schwefelsäure aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Sie verbrennt in der Flamme ruhig ohne jede Verpuffungserscheinung.

Wenn wir diese interessante Verbindung — von der wir übrigens aus der Verarbeitung von 20 Grm. Tribromchinolin im Ganzen etwa 0,2 Grm. in der beschriebenen Form erhalten haben — auch nicht näher haben untersuchen können, so kann es nach dem Gesagten doch wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in ihr ein ganz analoges, dichinolylartiges Condensationsprodukt vorliegt, wie es von Claus und Caroselli auch beim Nitriren des o-p-β-Tribromchinolins constatirt worden ist. Nur scheint nach allen unseren Beobachtungen sich der Verlauf des Nitrirungsprocesses, vor Allem was die Ausbeute an Nitroprodukt anbetrifft, für das o-ana-β-Tribromchinolin noch viel ungünstiger als für die isomere o-p-β-Tribromverbindung zu stellen, insofern für das erstere schon beim längeren Erwärmen mit Salpeter-Schwefelsäure auf dem Wasserbade die tiefergehende Zersetzung erfolgt, welche neben der Bildung von geringen Mengen des Condensationsproduktes wesentlich mit der Zerstörung des Chinolinkernes endet.

Dass sich überhaupt aus höher substituirten Chinolinderivaten bei gewissen Vorgängen in ähnlicher Weise gern derartige hochschmelzende, wenig reactionsfähige Condensationsprodukte bilden, habe ich noch in verschiedenen anderen Fällen zu beobachten wiederholt Gelegenheit gehabt. Ich gedenke später, auch experimentell auf diesen Punkt wieder zurückzukommen.

Umwandlung der Ketone in α-Diketone;

von

M. Fileti und G. Ponzio.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylnonylketon in der Wärme haben wir im vorigen Jahr Essigsäure, Nonylsäure, 2,3-Undekadion und Dinitrononan[1]) erhalten; in der vorliegenden Mittheilung berichten wir über die mit anderen Ketonen von der allgemeinen Formel $CH_3 . CO . CH_2 . R$ unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuche, aus welchen sich ergiebt, dass neben den Fettsäuren stets ein α-Diketon und das Dinitroderivat des kohlenstoffreicheren Alkoholradicals erhalten werden, die Diketone bilden sich sogar in solcher Menge, dass die Reaction als zweckmässig zur Darstellung dieser Körper empfohlen werden kann.

In der oben citirten Abhandlung drückten wir die Meinung aus, dass das Diketon nicht durch directe Oxydation des Ketons entsteht, dass vielmehr Salpetersäure, indem sie einen Theil des Ketons zu Fettsäuren oxydirt, sich in Salpetrigsäure verwandelt, letztere auf einen anderen Theil einwirkt und Isonitrosoketon bildet, welches dann durch Wasseraufnahme sich in α-Diketon und Hydroxylamin spaltet, das Hydroxylamin reagirt seinerseits mit der Salpetrigsäure und bildet Stickoxydul:

$$CH_3 . CO . CH_2 . C_8H_{17} + HNO_2 = CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + H_2O$$
$$CH_3 . CO . C(NOH) . C_8H_{17} + H_2O = CH_3 . CO . CO . C_8H_{17} + NH_2OH.$$

Die jetzt von uns ausgeführten Versuche haben gezeigt, dass unsere Vermuthung ganz richtig war, da aus den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylbutylketon erhaltenen Produkten wir die Isonitrosoverbindung, $CH_3.CO.C(NOH)C_3H_7$, zu isoliren vermochten, und es ist wahrscheinlich, dass auch aus den Oxydationsprodukten anderer Ketone sich die entsprechenden Isonitrosoverbindungen gewinnen liessen; wir haben jedoch Versuche in dieser Richtung für überflüssig gehalten, da die Entstehung des Isonitrosoketons schon von uns im obigen Falle bewiesen worden war.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 370 (1894).

Eine andere von uns gefundene Thatsache zeigt, dass bei der Reaction wirklich Hydroxylamin entsteht, wir konnten jedoch letzteres nicht direct beweisen, da es von der salpetrigen Säure zersetzt wird. In der That wurde unter den Oxydationsprodukten von Methyläthylketon immer eine kleine Menge Dioxim des Diacetyls $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$ erhalten, offenbar bildet sich dasselbe aus dem Isonitrosomethyläthylketon durch Einwirkung von etwas Hydroxylamin, das von der salpetrigen Säure nicht zersetzt wurde.

Apetz und Hell[1]), welche das schon von Hell und Kitrosky[2]) begonnene Studium über die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone in der Wärme nach der Richtung der Nitrilbildung fortsetzten, fanden unter den Reactionsprodukten weder Diketone noch Dinitrokohlenwasserstoffe; diese Verbindungen werden wahrscheinlich grösstentheils durch verlängertes Kochen mit Salpetersäure, das Diketon ferner durch Natronhydrat, zersetzt worden sein. Die erhaltenen Nitrile entstehen wahrscheinlich durch Zerlegung der Isonitrosoketone durch Alkalien nach der Gleichung:

$$R.C(NOH).CO.CH_3 = R.CN + CH_3.COOH$$

und nicht, wie Hell und Kitrosky sagen, aus hypothetischen Oximen, die sich, nach diesen Chemikern, aus Ketonresten und Hydroxylamin (letzteres durch vorausgesetzte Reduction der Salpetersäure entstanden) bilden.

Behrend und Schmitz[3]) und vor Kurzem Behrend und Tryller[4]) haben Salpetersäure (D = 1,4) auf Ketone, unter von den unsrigen verschiedenen Bedingungen einwirken lassen, und zwar in der Absicht, eine langsame Oxydation in der Kälte zu bewirken. Diese Chemiker erhalten als Hauptreactionsprodukt aus Aceton Acetylmethylnitrolsäure, $CH_3.CO.C:NOH.NO_2$, aus Methyläthylketon Aethylnitrolsäure, $CH_3.C:NOH.NO_2$ und Dinitroäthan, sie meinen, dass zuerst sich das Isonitrosoketon bildet und dieses durch Einwirkung auf Salpetersäure die Nitrolsäure liefert, welche sich durch Oxydation in Dinitrokohlenwasserstoff umzuwandeln vermag; in der That beweisen experimentell die Autoren, dass durch Einwirkung von Sal-

[1]) Ber. 27, 933. (1894.)
[2]) Das. 24, 979. (1891.)
[3]) Ann. Chem. 277, 310.
[4]) Das. 283, 209.

petersäure auf Isonitrosomethyläthylketon Aethylnitrolsäure entsteht und letztere durch weitere Oxydation in Dinitrononan übergeht. Was die Bildung des Isonitrosoketons anbetrifft, so konnten die Autoren nicht diesen Körper unter den Oxydationsprodukten des Acetons finden, jedoch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methyläthylketon und durch nachherige Behandlung des entstandenen Oels mit Wasser erhielten sie beim Hinzufügen von Hydroxylaminchlorhydrat zu der wässrigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag des Dioxims vom Diacetyl.[1]) Dieser Versuch ist gewiss nicht entscheidend, um die Gegenwart des Isonitrosomethyläthylketons (welches übrigens im Wasser fast unlöslich ist) zu beweisen, da dasselbe Dioxim entstanden sein würde, wenn die Lösung Diacetyl enthalten hätte.

Betreffs der bei unseren Versuchen als eines der Hauptprodukte erhaltenen Dinitrokohlenwasserstoffe[2]) halten wir nicht für unwahrscheinlich, dass sie sich in der von Behrend und Tryller angegebenen Weise bilden, d. h. durch Oxydation einer Nitrolsäure, von welcher, wenn man in der Wärme arbeitet, keine Spur aufzufinden ist.

Die bisher von uns der Oxydation unterworfenen Ketone und die erhaltenen α-Diketone sind folgende:

$CH_3.CO.C_2H_5$	$CH_3.CO.CO.CH_3$
$CH_3.CO.C_3H_7$	$CH_3.CO.CO.C_2H_5$
$CH_3.CO.C_4H_9$	$CH_3.CO.CO.C_3H_7$
$CH_3.CO.C_6H_{13}$	$CH_3.CO.CO.C_5H_{11}$
$CH_3.CO.C_9H_{19}$	$CH_3.CO.CO.C_8H_{17}$.

In allen Fällen, wie ersichtlich, bleibt die mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe unverändert und die Oxydation greift die dem CO benachbarte Methylengruppe CH_2 an; nach Claisen und Manasse[3]) bildet sich dagegen durch

[1]) Das Dioxim des Diacetyls schmilzt nach unseren Versuchen und analog den Angaben von Fittig bei 234°—235°, indem es theilweise sublimirt. Die Autoren haben dagegen keinen wirklichen Schmelzpunkt beobachtet und sagen, dass die Substanz gegen 200° sublimirt. Schramm hatte auch irrthümlich gesagt, dass dieser Körper bei 215° ohne zu schmelzen sublimirt.

[2]) Wir wenden vorläufig diese Namen an, halten jedoch für unwahrscheinlich, dass diese Verbindungen zwei NO_2-Gruppen enthalten.

[3]) Ber. 22, 526. (1889.)

Einwirkung von Natriumäthylat oder von Salzsäure und Amylnitrit (welche Mischung ganz wie nascirende Salpetrigsäure bei unseren Versuchen einwirkt) auf Ketone von der Formel $CH_3 . CO . CH_2 . R$ die einem Ketoaldehyde entsprechende Isonitrosoverbindung $CH(NOH) . CO . CH_2 . R$, da, wie die Autoren sagen, „die Methylgruppe sehr viel reactionsfähiger ist und ihren Wasserstoff leichter austauscht als die Methylengruppe.“ Wäre diese Voraussetzung richtig, so hätten wir bei unseren Versuchen Ketoaldehyde statt der Diketone erhalten müssen.

An der Richtigkeit der Claisen'schen und Manasse'schen Regel zweifelten wir schon bei Gelegenheit des Studiums über Methylnonylketon, da wir damals bewiesen (a. a. O. S. 375) dass die nach der Methode dieser Chemiker dargestellte Isonitrosoverbindung die Formel $CH_3.CO.C(NOH).C_8H_{17}$, nicht $CH(NOH).CO.C_9H_{19}$ besitzt, und identisch mit derjenigen ist, welche wir durch Zersetzung vom Dioxim des 2,3-Undekadions mit Schwefelsäure erhalten haben. Die Ergebnisse der in dieser Mittheilung angeführten Versuche, bei denen wir absichtlich Ketone mit der Gruppe $CH_3 . CO . CH_2$ angewandt haben, zeigen offenbar, dass die Regel sich in keinem Fall als richtig erweist, vielmehr ist die Methylengruppe leichter oxydirbar als die Methylgruppe.

Zu demselben Schlusse sind auf anderem Wege Gabriel und Kalischer[1]) gekommen.

Wenn man in der zu beschreibenden Weise arbeitet, so beläuft sich die Ausbeute an Dioxim des Diketons[2]) auf 20% bis 30% des angewandten Ketons; da man vom Dioxim aus zum Diketon gelangen kann, so bildet die Oxydation der Ketone mit Salpetersäure eine sehr bequeme Darstellungsmethode der α-Diketone.

Um diese Reaction zu verallgemeinern sind wir jetzt mit der Oxydation von aliphatischen Ketonen, welche keine mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe enthalten, und von

---

[1]) Ber. 27, 1040. (1894.)

[2]) Es sei gelegentlich bemerkt, dass, während das Dioxim des Diacetyls bei 234°—235° schmilzt, alle die dem Acetylpropionyl, Acetylbutyryl und Acetylcapronyl entsprechenden Verbindungen innerhalb 170° und 171° schmelzen.

aromatischen Ketonen beschäftigt. Wir beabsichtigen ferner, das Verhalten der Aldehyde in derselben Richtung zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

Zur Oxydation wurde immer käufliche Salpersäure (D = 1,38) angewandt; die Reaction geht mit den ersten Gliedern der Ketonreihe sehr energisch vor sich, mit den hochmolekularen Ketonen, wie z. B. Methylhexylketon, ist sie dagegen nicht so lebhaft; es empfiehlt sich, immer mit kleinen Mengen Substanz zu arbeiten.

Die zur Oxydation nöthige Säure fügt man nicht auf einmal, sondern in zwei Portionen hinzu; auf je 5 Grm. Methyläthylketon und Methylpropylketon wurden im Ganzen 5 Grm. Säure angewandt, während für dieselbe Menge Methylbutylketon und Methylhexylketon 10 Grm. Säure verbraucht wurden.

In eine etwa 200 Ccm. fassenden und mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben bringt man ein Stückchen Platindraht, 5 Grm. Keton und einen Theil der Salpetersäure (3 Grm. für die zwei ersteren Ketone, 5 Grm. für die anderen zwei) und erhitzt mit kleiner Flamme bis zum Kochen. Sobald das Sieden anfängt, entfernt man die Flamme und wartet, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt; verzögert sich die Färbung, so erwärmt man wieder vorsichtig. Die Gelbfärbung geht bald, je nach den Ketonen, in Grün oder Roth über, und unmittelbar darauf tritt, unter Entwicklung rother Dämpfe, eine mehr oder weniger stürmische Reaction ein, die man durch Abkühlen mit Wasser zu mässigen sucht; es ist sogar rathsam, das Kölbchen, sobald die Flüssigkeit die gelbe oder rothe Färbung angenommen hat, ins Wasser zu tauchen, doch soll das Abkühlen nicht bis zum Aufhören der Reaction fortgesetzt werden. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation mehr stattfindet, erwärmt man die Flüssigkeit bis zum Kochen, kühlt dann ab und versetzt mit der übrigen Menge Salpetersäure. Beim Erwärmen fängt die Reaction wieder an, die man wie früher zu mässigen sucht. Schliesslich lässt man kochen, worauf das Kölbchen sich mit intensiv gelben Dämpfen von Diketon füllt, doch soll das Kochen nicht mehr als ein

oder zwei Minuten fortgesetzt werden, da die warme Salpetersäure sowohl das Diketon als den Dinitrokohlenwasserstoff zu zersetzen vermag. In der That haben wir bei der Oxydation von Methylbutylketon bemerkt, dass, wenn man die Flüssigkeit nur bis zur Siedetemperatur erwärmt, eine viel grössere Ausbeute erhalten wird, als wenn man während 15 Minuten kochen lässt.

Man vereinigt die aus mehreren Oxydationen erhaltenen Produkte, behandelt sie im Scheidetrichter mit einer nicht allzu grossen Menge Wasser und wäscht das Oel blos einmal. In jenen Fällen, in welchen das Oel schwerer als Wasser ist, zieht man vor, die Waschung mit einer Kaliumnitratlösung auszuführen, wobei das Oel oben schwimmt. Wenn das Diketon sehr löslich ist, wie Diacetyl und Acetylpropionyl, so findet man es fast vollständig in der wässrigen Flüssigkeit, wenn es dagegen sehr wenig löslich ist, wie Acetylcaproyl, bleibt es in dem öligen Theil mit dem Dinitrokohlenwasserstoff gemengt zurück.

Die unter den Oxydationsprodukten der Ketone zu findenden Fettsäuren und das Ammoniak haben wir nur in jenen Fällen aufgesucht, die besondere Erwähnung finden.

Oxydation des Methyläthylketons.

Man vereinigt und behandelt mit Wasser die aus 20 Grm. Keton erhaltenen Oxydationsprodukte. Die salpetersäurehaltigen und die Waschwässer werden destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit, wenn man eine Probe derselben mit Kalihydrat erhitzt, keine braune Färbung mehr zeigt, und fügt dem Destillat unter gelindem Erwärmen 8 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, worauf das Dioxim sich abzuscheiden anfängt, dessen Menge beim Stehen der Flüssigkeit zunimmt.

Das so erhaltene Dioxim (4 Grm.) ist ganz farblos und schmilzt bei 234°—235° unter theilweisem Sublimiren. In einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol löst es sich gut in der Wärme und sehr wenig in der Kälte; beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich in schrägen Prismen ab.

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	24,13	23,90 %.

Die salpetersäurehaltigen Wässer, aus welchen das Diacetyl abdestillirt wurde, enthalten Essigsäure und Ammoniak. Concentrirt man dieselben durch Destillation bis auf 5 oder 6 Ccm., so scheiden sie nach ein oder zwei Tagen 0,1 Grm. einer Substanz ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sowohl an dem Schmelzpunkte 234° — 235° als an seiner charakteristischen Krystallform als Dioxim des Diacetyls erkannt wurde.

Das Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich, wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen; nach Entfernung des Lösungsmittels (welches wegen kleiner Mengen übergegangenen Diacetyls gelbgefärbt destillirte) blieben ca. 4 Grm. Oeles zurück, in welchem das Dinitroäthan enthalten war. Letzteres wurde in das Kaliumsalz übergeführt, entweder durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von einer alkoholischen Kalilösung bis zur alkalischen Reaction, oder auch indem man es in Wasser suspendirte und die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisirte.

Das gelbe Kaliumsalz, welches das charakteristische, von Chancel angegebene Verhalten besass, d. h. am Licht roth und im Dunkeln wieder gelb zu werden, konnte nicht gereinigt werden, da es wegen etwa vorhandener Verunreinigungen beim Umkrystallisiren leicht verharzte, dies wurde auch von ter Meer[1]) beobachtet. Dass übrigens durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methyläthylketon wirklich Dinitroäthan entsteht, wurde von Chancel[2]) bewiesen.

Oxydation des Methylpropylketons.

Man vereinigt die aus vier Oxydationen, je aus 5 Grm. Keton erhaltenen Produkte, behandelt sie mit wenig Wasser und wäscht das am Boden gesammelte Oel ein Mal mit Wasser.

Die wässrigen Flüssigkeiten enthalten in Lösung beinahe das ganze Acetylpropionyl; man destillirt dieselbe, versetzt die übergegangene Flüssigkeit (zu welcher man die kleine Menge Diketon giebt, die aus dem Oel in der später zu beschreibenden Weise erhalten wird) mit etwas Alkohol, um das gelbe

[1]) Ann. Chem. 181, 6.
[2]) Compt. rend. 86, 1405. (1878.)

obenschwimmende Diketon in Lösung zu bringen, und fügt schliesslich 8 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu.

Am folgenden Tage wird destillirt. Es geht zuerst Alkohol über, dann folgt ein Oel, welches wahrscheinlich das Oxim des unverändert gebliebenen Methylpropylketon, ist und im Kolben bleiben ca. 4,5 Grm. Dioxim zurück, welches aus einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol, worin es in der Kälte wenig löslich ist, sich in flachen Nadeln abscheidet vom Schmelzp. 171°.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	21,53	21,46 %.

Das bei der Oxydation des Methylpropylketons erhaltene Oel wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst geht wenig Acetylpropionyl über, (welches, wie oben gesagt, der vorhergehenden Portion hinzugegeben wird) dann folgen andere Portionen, die schwerer als Wasser sind, und grösstentheils aus Dinitropropan bestehen. Letztere werden, um sie von jeder Spur des noch vorhandenen Diketons zu befreien, mit Wasserdampf wieder abdestillirt, und nachher mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction behandelt; die erhaltene Lösung schüttelt man wiederholt mit Aether aus, um etwa in der Lösung enthaltene Substanzen zu entfernen, die oft die Verharzung des Dinitropropankaliums während des Verdampfens bewirken, und dunstet endlich bis zur Trockne auf dem Wasserbad ein.

Das zurückgebliebene Kaliumsalz des Dinitropropans, aus wenig Wasser umkrystallisirt, bildet kleine, gelbe Prismen.

	Berechnet für $C_3H_5KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,89 %.

Oxydation des Methylbutylketons.

Bei dieser Oxydation, die nicht so energisch wie die vorhergehende zu verlaufen scheint, ist es zweckmässig, damit nicht viel unangegriffene Substanz zurückbleibt, eine grössere Menge Salpetersäure anzuwenden; auf je 5 Grm. Keton wendet man daher, wie schon früher gesagt wurde, 10 Grm. von der Säure an (in zwei Portionen).

Um das schon in der Einleitung erwähnte Isonitroso-

methylbutylketon zu isoliren, unterwirft man das aus 20 Grm. Methylbutylketon erhaltene und mit Wasser gewaschene Oel ein oder zwei Mal der fractionirten Destillation mit Wasserdampf; man erhält so einerseits gelbe, leicht flüchtige Portionen, welche aus Acetylbutyryl und Dinitrobutan bestehen, und andererseits Portionen, die nicht so leicht flüchtig, farblos und schwerer als Wasser sind, und welche das Isonitrosoketon neben wenig Dinitrokohlenwasserstoff enthalten. Diese letzteren Portionen werden vereinigt, die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht, und bald darauf mit Aether geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung zuerst mit kohlensaurem Kalium, dann mit Wasser gewaschen worden ist, trocknet man sie mit entwässertem Glaubersalz und destillirt den Aether ab. Es bleiben so ca. 2,5 Grm. eines gelblichen Oeles zurück, welches die Zusammensetzung und das Verhalten des Isonitrosomethylbutylketons, $CH_3 . CO . C(NOH) . C_3H_7$, besitzt, das aber wegen etwa vorhandener kleiner Mengen Verunreinigungen, was übrigens bei der Analyse sich erkennen lässt, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; nach Treadwell[1]) sollte diese Verbindung bei 49,5° schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	10,85	10,34 %.

Wie alle Isonitrosoketone ist der erhaltene Körper in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe löslich. In wässrigem Alkohol gelöst und mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, wandelt es sich in das Dioxim des Acetylbutyryls um. Wenn man es, im Benzol gelöst, mit der molekularen Menge Phenylhydrazin behandelt, so scheidet sich sofort etwas Wasser ab; die am folgenden Tage von den wässrigen Tropfen decantirte Flüssigkeit scheidet durch Hinzufügen von Ligroïn ein braunrothes Oel ab, während beim Stehen sich an den Wandungen des Gefässes gelbe, prismatische Krystalle absetzen, die ohne sie in Berührung mit dem am Boden stehenden Oel kommen zu lassen, leicht gesammelt werden können. Diese Krystalle liefern, mit Schwefelsäure und Eisenchlorid behandelt, die violette charakteristische Färbung der Hydrazoxime und schmelzen, ohne weitere Reinigung, bei 129,5°—130,5° (Otto und

[1]) Ber. 14, 2159. (1881).

von Pechmann[1]) geben als Schmelzpunkt des Hydrazoxims, $CH_3 . C(N_2HC_6H_5) . C(NOH) . C_3H_7$, 130,5° an).

Um das Acetylbutyryl darzustellen, ohne die Isonitrosoverbindung abzuscheiden, behandelt man mit Wasser das aus der Oxydation von 20 Grm. Methylbutylketon erhaltene Produkt, fügt, wenn nöthig, etwas Kaliumnitrat hinzu, damit das Oel oben schwimmt, wäscht letzteres ein Mal mit einer fast gesättigten Kaliumnitratlösung nach, und destillirt zusammen die salpetersäurehaltigen und die Waschwässer ab, bis Diketon übergeht, was man mit der gewöhnlichen Kalireaction leicht erkennen kann. Das Destillat wird mit 5 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat unter gelindem Erwärmen versetzt, man lässt über Nacht stehen und sammelt das in farblosen Blättchen abgeschiedene Dioxim, dessen Menge 1,2 Grm. beträgt.

Das Oel suspendirt man in Wasser, behandelt es mit Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction und schüttelt sehr bald mit Aether aus.

Die ätherische, mit Wasser gewaschene Lösung wird abdestillirt, wobei der übergegangene Aether wegen kleiner Mengen mitdestillirten Diketons etwas gelb gefärbt ist; den Rückstand löst man in wenig Alkohol und behandelt ihn mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, zu welcher die äquivalente Menge Natriumcarbonat hinzugefügt wird. Nachdem die Flüssigkeit am mässig warmen Orte einige Zeit gestanden hat, fügt man Wasser hinzu; es scheidet sich das Dioxim ab, welches, um etwas unverändertes Methylbutylketon zu entfernen, mit Ligroïn gewaschen wird; es ist noch wenig gelb gefärbt und wiegt ca. 4 Grm.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen kann man noch etwas von dem Produkt erhalten, sodass im Ganzen aus 20 Grm. Methylbutylketon die Ausbeute an Dioxim 5,2 Grm. beträgt.

Das Dioxim des Acetylbutyryls, aus einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol krystallisirt, bildet glänzende Blättchen, die bei 169°—169,5° schmelzen, v. Pechmann[2]) und Schramm[3]) geben 168° an.

Wir haben bemerkt, dass dieses Dioxim, wenn man es mit Thierkohle behandelt (was übrigens, wenn es gelb gefärbt er-

[1]) Ber. 22, 2120. (1889.) [2]) Das. S. 2121. (1889.) [3]) Das. 16, 2185. (1883.)

scheint, nöthig ist) und durch zwei- oder dreimaliges Krystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt, bei 170°—171° schmilzt.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	19,44	19,70 %.

Die rothe, alkalische Flüssigkeit, welche das Kaliumsalz des Dinitrobutans enthalten muss, säuert man mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus; nach Entfernung des Lösungsmittels destillirt man den Rückstand mit Wasserdampf[1]), wobei das Dinitrobutan rasch als ein fast farbloses Liquidum übergeht. Letzteres wird in Kaliumcarbonat gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Krystallisation verdampft, und das erhaltene Kaliumsalz aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, woraus es sich in kleinen Prismen oder Blättchen abscheidet. Es wiegt 2,5 Grm. Im Gegensatz zu der Angabe von Züblin[2]) explodirt dieses Salz beim Erhitzen, wie schon Chancel[3]) bemerkt.

	Berechnet für $C_4H_7KN_2O_4$:	Gefunden:
K	20,96	20,87 %.

Oxydation des Methylhexylketons.

Die Oxydation wird unter denselben Bedingungen wie beim Methylbutylketon ausgeführt; die Reaction verläuft jedoch weniger energisch.

Die wässrige Flüssigkeit ist schwach gelblich gefärbt, da das Diketon in Wasser sehr wenig löslich ist, bei der Destillation gehen daher nur einige Tropfen dieses Körpers als eine intensive gelbe Flüssigkeit über, die leichter als Wasser ist und, mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, eine kleine Menge Dioxim liefert.

Das Oel wird im Scheidetrichter mit Wasser und überschüssiger Kaliumcarbonatlösung behandelt, und mit Aether ausgeschüttelt; das Kaliumsalz des Dinitrohexans, welches in der

[1]) Um das Dinitrobutan zu erhalten, ist es nicht zweckmässig, die wässrige Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, direct abzudestilliren, da die Dinitroderivate der Kohlenwasserstoffe sich mehr oder weniger leicht zersetzen, wenn man sie mit Mineralsäuren erhitzt.

[2]) Ber. **10**, 2086. (1877.)

[3]) Compt. rend. **96**, 1470. (1883.)

alkalischen Flüssigkeit sehr wenig löslich ist, scheidet sich ab, man sammelt es auf einem Filter und schüttelt wiederholt die wässrige Flüssigkeit mit Aether aus.

Das Dinitrohexankalium, mit Aether gewaschen und aus Wasser krystallisirt, worin es in der Kälte wenig löslich ist, scheidet sich in gelben Prismen oder Blättchen ab, welche beim Erwärmen verpuffen. Es wiegt 1,5 Grm.

	Berechnet für $C_6H_{11}KN_2O_4$:	Gefunden:
K	18,22	17,95 %.

Die alkalische braunrothe Lösung, mit Salzsäure angesäuert, wird mit Wasserdampf destillirt. Es geht Capronsäure über, welche in Ammoniak gelöst (die Lösung ist gelb, wegen kleiner Mengen mitdestillirten Dinitrohexans) mit Chlorcalcium behandelt wird. Ein Theil des Salzes schlägt sich nieder, der Rest wird aus der Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen. Man erhält so 4,5 Grm. Calciumcapronat, welches in kaltem gewöhnlichem Alkohol wenig löslich ist; es wurde aus diesem Lösungsmittel in glänzenden Blättchen erhalten.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$:	Gefunden
H_2O	6,25	6,03 %
Ca	13,89	13,70 „.

Den aus der ätherischen Lösung nach langsamem Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstand löst man in wenig Alkohol und behandelt ihn mit einer wässrigen, concentrirten Lösung von 10 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat, zu der die äquivalente Menge Natriumcarbonat hinzugefügt wird. Man sammelt auf einem Filter das beim Stehen der Flüssigkeit abgeschiedene Dioxim und fügt zu der filtrirten Flüssigkeit Wasser hinzu, wodurch weiteres Dioxim erhalten wird, welches aber gelb gefärbt und mit wenig öliger Substanz gemengt ist. Es wird auf Glaswolle abgesaugt, und mit Benzol gewaschen, welches die gelbe Verunreinigung und das Oel weglöst, das aus wenig Dinitrohexan und einer stickstoffhaltigen Flüssigkeit, die wahrscheinlich Methylhexylketoxim ist, besteht.

Das erhaltene Dioxim des Acetylcaproyls wiegt 6,2 Grm.; aus einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol krystallisirt, scheidet es sich in kleinen, glänzenden Prismen ab, die bei 170° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	16,27	16,07 %

Das Acetylcaproyl war bis jetzt nicht dargestellt worden; wir gedenken daher es zu untersuchen; es sei indessen gleich bemerkt, dass man aus der intensiv gelben Färbung der von uns erhaltenen Substanz, und aus der Thatsache, dass sie ein Dioxim liefert, welches sich in Alkalien farblos auflöst, den Schluss ziehen darf, dass es sich wirklich um ein α-Diketon handelt.

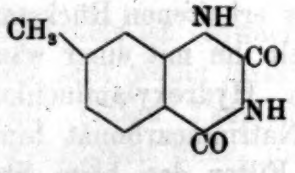
Turin, Universitätslaboratorium, im März 1895.

Derivate des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls;

von

St. von Niementowski.

Vor mehreren Jahren wurde in diesem Journale[1]) die Darstellung eines Abkömmlings der Chinazolinbasen, des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls



aus der m-Homoanthranilsäure, resp. ihrem Amide, beschrieben. Seither wurde dieser Körper auch aus der entsprechenden Carboxäthylverbindung gewonnen und in seinen weiteren Derivaten näher untersucht, worüber in der Sitzung vom 20. Mai 1891 der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abtheilung der Akademie der Wissenschaften in Krakau berichtet wurde.[2]) Im Auszuge mögen die Resultate der Untersuchung auch an dieser Stelle Platz finden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 21.

[2]) Rozprawy Wydz. małem.-przyrodniczego **24**, 1.

Carboxäthyl-o-Amido-p-Toluylamid.

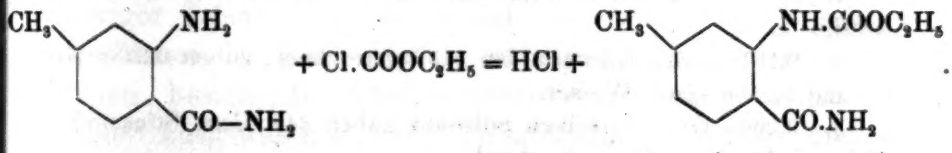
Gehörig gepulvertes o-Amido-p-Toluylamid, Schmelzp. 146°, wurde in Partien von 3—5 Grm. bis zur Bildung einer teigigen Masse mit chlorameisensaurem Aethylester versetzt und sich selbst überlassen. In Folge der stark entwickelten Reactionswärme vollzieht sich die Einwirkung der Componenten ohne Wärmezufuhr von aussen in kurzer Zeit. Das erkaltete Reactionsprodukt wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann weisse, lange Nadeln vom Schmelzp. 171°.

0,1675 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 19 Ccm. N bei 18,5° und 739 Mm. Barometerstand.

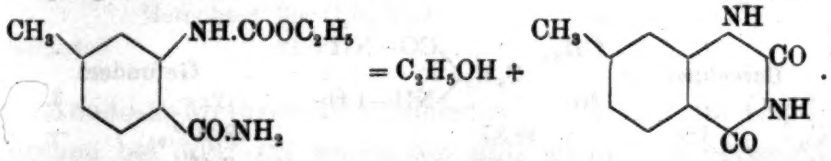
	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,61	12,76 %.

Das Carboxäthylamidotoluylamid ist in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol, besonders in der Siedehitze sehr leicht löslich, — dagegen schwer löslich in siedendem Wasser; es krystallisirt daraus in haarfeinen Nadeln.

Nachdem im alkalisirten Filtrate des rohen Carboxäthylamidotoluylamids nur Spuren öliger Verunreinigungen und in letzten Mutterlaugen dieser Substanz geringe Mengen unveränderten o-Amido-p-Toluylamids aufgefunden wurden, verläuft die Reaction offenbar glatt nach der Gleichung:



Aus diesem Reactionsprodukte wurde unter Alkoholabspaltung auf verschiedenen Wegen m-Methyl-o-Uramidobenzoyl gewonnen:



Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt (ca. 180°), geräth das Carboxäthyl-o-amido-p-toluylamid in lebhaftes Schäumen, welches die sich entwickelnden Alkoholdämpfe verursachen.

Es erstarrt dann zur gelben Masse, die aus Eisessig in wohlausgebildeten Blättern auskrystallisirt. Noch glatter und reiner erhält man das m-Methyl-o-Uramidobenzoyl durch Auflösen des Carboxäthyl-o-amido-p-toluylamids in heissen Alkalilaugen und darauffolgendes Ausfällen mit Mineralsäuren. Das ausgeschiedene Produkt besitzt den Schmelzpunkt des reinen m-Methyl-o-Uramidobenzoyls.

Bezüglich des Schmelzpunktes der letzthin genannten Substanz habe ich nachzutragen, dass derselbe scharf bei 317° liegt. Als recht charakteristisch sei auch angeführt, dass m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit Phenylhydrazin längere Zeit gekocht werden darf, und dass es daraus unverändert in weissen Blättern auskrystallisirt.

Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Je ein Theil reinen m-Methyl-o-Uramidobenzoyls wurde in kleinen Partien in je 4 Theile Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 30°—40° steige. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, auf dem Filter gut ausgewaschen, auf porösem Porcellan getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

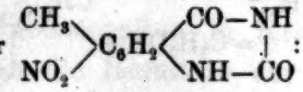
Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystall-Eisessig.

1. 0,8929 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 115° 0,1907 Grm. Eisessig.

2. 0,1878 Grm. Substanz, bei 115° getrocknet, gaben 0,3388 Grm. CO_2 und 0,0586 Grm. Wasser.

3. 0,2064 Grm. derselben Substanz gaben 34,8 Ccm. Stickstoff bei 14,3° und 730 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_4 + C_2H_4O_2$:	Gefunden: 1.
Eisessig	21,35	21,35 %.

	Berechnet für  :		Gefunden: 2.	3.
C_9	108	48,87	49,20 %	—
H_7	7	3,17	3,46 „	—
N_3	42	19,00 %	—	19,05 %
O_4	64	28,96 „	—	—
	221	100,00 %	—	—.

Das Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl krystallisirt aus Eisessig in viereckigen Täfelchen, deren Ecken manchmal abgestumpft sind, aus rasch erkaltenden Lösungen krystallisirt es in schmalen Stäbchen. Es schmilzt unter Schwärzung und Zersetzung bei 326°. In den meisten organischen Solventien entweder unlöslich oder erst in der Siedehitze sehr schwer löslich; verhältnissmässig am besten löslich in Eisessig. Im Wasser unlöslich. Besitzt ausgesprochen sauren Charakter.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kurzen, gelben, haarfeinen Nadeln, die sich zu compakten Kügelchen zusammenballen. In Wasser leicht löslich.

Das Kaliumsalz krystallisirt in verästelten, gelben Nadeln. Ist in Wasser ebenfalls leicht löslich.

Amido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Durch ca. einstündiges Kochenlassen von 12 Grm. Nitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit 18 Grm. Zinn und 50 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 wurde die gelbe Nitroverbindung in Lösung gebracht. Aus dem filtrirten, braunroth gefärbten Reactionsprodukte krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz der Base in gelben, zu Warzen gruppirten Nadeln. Dasselbe wurde zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt, jedes Mal unter Zusatz geringer Mengen Salzsäure, um der Dissociation des Salzes in freie Base vorzubeugen, und schliesslich in heisser, wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt. Das als schlammige Masse das ganze Gefäss erfüllende, aus graugelben Nädelchen bestehende Amidomethyluramidobenzoyl wurde mit Wasser ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und aus Amylalkohol zur Analyse umkrystallisirt.

0,1491 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 28 Ccm. Stickstoff bei 13,5° und 729 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$:	Gefunden:
Stickstoff	21,99	21,26 %.

Amido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl schmilzt im Capillarröhrchen bei 308° zur schwarzen Flüssigkeit. In organischen Solventien und im Wasser beinahe absolut unlöslich. Sehr schwer löslich in siedendem Amylalkohol. Krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen, grauen Nadeln.

Löslich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen, die durch Alkalien unter Ausscheidung der freien Base zersetzt werden.

Das Chlorhydrat bildet nieren- und warzenförmig gruppirte Nadeln.

Das Sulfat. Dieselbe Krystallform, nur sind die Nadeln bedeutend feiner, daraus entstehende Nieren und Warzen compakter.

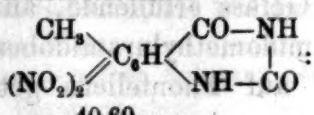
Das Nitrat bildet concentrisch gruppirte, lange, spiessige Nadeln.

Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Der Vorgang, der zur Bildung dieses Körpers führte, ist im ersten Stadium identisch mit demjenigen bei der Mononitroverbindung. Erst nachdem alles m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,53) gelöst worden, wurde der Kolbeninhalt so lange bei der Siedetemperatur der Säure erhalten, als noch Stickoxyddämpfe entwichen. Sobald die Entwicklung derselben aufhörte, wurde erkalten gelassen und in Eiswasser gegossen. Das gewaschene und getrocknete Nitroprodukt wurde zur Analyse aus Amylalkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 96% der theoretischen.

1. 0,2921 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,4400 Grm. Kohlensäure und 0,0661 Grm. Wasser.

2. 0,1458 Grm. derselben Substanz gaben 28 Ccm. Stickstoff bei 16,5° und 738 Mm. Barometerstand.



	Berechnet für	:	Gefunden: 1.	2.
C_9	108	40,60	41,08 %	—
H_6	6	2,26	2,51 „	—
N_4	56	21,05	—	21,76 %
O_6	96	36,09	—	—
	266	100,00 %	—	—.

Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl bräunt sich im Capillarrohr bei ca. 280°, schmilzt mit Zersetzung bei 294°. In organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig und Amylalkohol, unlöslich. Aus Eisessig krystallisirt es in hellgelben, gewöhnlich sechseckigen Kryställchen, die bei gekreuzten Nicols beobachtet, lebhafte Polarisationserscheinungen zeigen.

Im Gegensatz zu denjenigen der Mononitroverbindung enthalten diese keinen Krystalleisessig. Aus Amylalkohol krystallisirt es in grauen, perlmutterähnlich glänzenden Blättern. Zwei Nitrogruppen, die in der Substanz enthalten sind, ertheilen ihr einen ausgeprägt sauren Charakter. Sie ist leicht löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen, und ihr Ammoniumsalz bildet mit Salzen der Erdalkalimetalle oder der Schwermetalle meist schwer lösliche Niederschläge.

Näher untersucht wurden

das Ammoniumsalz.

Gelbe Nadeln, 3 Mol. Krystallwasser enthaltend.

1, 0,2811 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 110° 0,0466 Grm. Wasser.

2. 0,1365 Grm. lufttrockner Substanz gaben 25,2 Ccm. Stickstoff bei 13° und 744 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_9N_5O_6+3H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Wasser	16,02	16,57 %	—
Stickstoff	20,77	—	21,40 %.

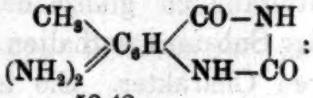
Das Natriumsalz. Dunkelgelbe, feine Nadeln, die sich büschelförmig gruppiren.

Das Baryumsalz. Feine, concentrisch gruppirte Nadeln, durch Umsetzen von Chlorbaryum mit der heissen, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten.

Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.

Zum Zwecke der Darstellung dieser Verbindung wurde das Dinitro-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl mit 3 Theilen Zinn und 6 Theilen conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,19), verdünnt durch vierfache Menge Wasser, zwei Stunden lang im Kolben gekocht und heiss filtrirt. Es krystallisirt im Filtrate das salzsaure Salz der Base in Form röthlichgelber Nadeln, am Filter bleiben dunkler gefärbte Massen, die nochmals, ebenso wie das Ausgangsmaterial behandelt, neue Mengen des salzsauren Salzes liefern. Beim Umkrystallisiren aus Wasser geht die Farbe des Salzes in Grasgrün über. In heisser, wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt, liefert die Substanz die Ausscheidung der freien Base in lilla-grauen Nadeln. Diese wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

1. 0,1776 Grm. gaben 0,3372 Grm. CO_2 und 0,0808 Grm. Wasser.
2. 0,1279 Grm. gaben 30,4 Ccm. Stickstoff bei 13,8° und 737 Mm. Barometerstand.



Berechnet für			Gefunden:	
			1.	2.
C_9	108	52,42	51,78 %	—
H_{10}	10	4,86	5,05 „	—
N_4	56	27,19	—	27,18 %
O_2	32	15,53 %	—	—.

Das Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl schmilzt ohne Zersetzung bei 333°. Von indifferenten Lösungsmitteln nimmt es in sehr geringen Mengen nur der Aethyl- und Amylalkohol auf. Es kann aus mit Ammoniak versetztem heissem Wasser umkrystallisirt werden, es ist nämlich in solchem ammoniakalischem Wasser ziemlich leicht mit röthlicher Farbe und grünlicher, sehr deutlicher Fluorescenz löslich und krystallisirt daraus in äusserst feinen, mikroskopischen Nadeln. Die schwach ammoniakalisch-wässrigen Lösungen der Base nehmen mit der Zeit an der Luft violette Farbe an, und scheiden in violetten Flocken ein Oxydationsprodukt aus.

Mit Säuren giebt es ziemlich schwer lösliche Salze.

Das Chlorhydrat und das Nitrat bilden mikroskopische, feine Nadeln.

Das Sulfat ballt sich zu wolligen Massen aus haarfeinen, gekräuselten Nadeln zusammen. Es ist das schwerst lösliche der angeführten Salze.

Das Diacetylderivat des Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyls.

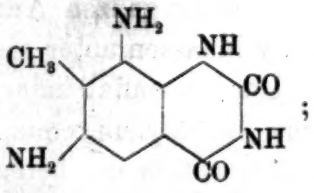
Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei Gegenwart geschmolzenen Natriumacetats auf das Diamido-m-Methyl-o-Uramidobenzoyl wurde zum Zwecke der Festellung der Constitution der Base unternommen. Das Ausbleiben der Imidazolbildung würde die benachbarte Stellung beider Amidogruppen gegeneinander ausschliessen, was auch der Versuch bestätigte. Es entstand nämlich ein Diacetylderivat, welches bei 345° noch nicht schmolz, und welches wegen seiner Unlöslichkeit in sämmtlichen Lösungsmitteln im rohen Zustande analysirt werden musste.

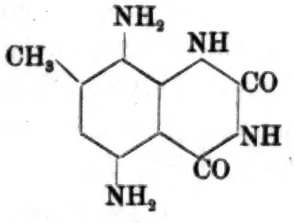
0,1719 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 29,2 Ccm. Stickstoff bei 13,5° und 735 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
Stickstoff	19,31	19,39 %.

Dieses Produkt konnte durch halbstündiges Kochenlassen mit verdünnter Salzsäure zum salzsauren Diamidomethyluramidobenzoyl verseift werden, ein Verhalten, welches die Natur des Körpers als Diacetylderivates bestätigt.

Auf Grund dieser Versuche erscheint mir eine der zwei folgenden Formeln



;


für das Diamidomethyluramidobenzoyl möglich.

Lemberg, April 1895.

Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits;

von

R. Otto und **K. Mühle.**

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Sulfone erkannte der Eine von uns eine bemerkenswerthe Analogie in dem Verhalten von Halogenalkylenen gegen Mercaptide und dem jener Verbindungen gegen Natrium wie ähnlich wirkende Metalle. In der betreffenden, „Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene“ betitelten Abhandlung[1]) wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 286.

u. A. der Nachweis dafür erbracht, dass sich die Dihalogenadditionsprodukte aller Alkylene, die nicht mehr als 3 Atome Kohlenstoff enthalten, bei Behandlung mit Natriummercaptiden leicht in die entsprechenden Dithioäther verwandeln lassen, dass aber die Dihalogenverbindungen höherer Alkylene, also die vom Butylen an, sich mit den Mercaptiden unter Bildung von Alkylenen und Disulfiden umsetzen, z. B.:

$$C_3H_6Br_2 + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + C_3H_6 + (C_6H_5)_2S_2.$$[1])

Hiernach verhielten sich die Mercaptide anscheinend so gegen die Halogenverbindungen, wie sie sich gegen freies Natrium verhalten, das bekanntlich aus einer ganzen Anzahl der Halogenverbindungen nachgewiesener Maassen unter geeigneten Bedingungen Alkylen abspaltet. Um so auffallender musste es erscheinen, dass der Versuch, das Isobutylenbromid, welches ausnehmend leicht durch Natriummercaptide die beregte Zersetzung erfährt, ja sogar durch Bleiphenylmercaptid partiell unter Bildung von Isobutylen zerlegt wird, durch Natrium, selbst in Form von Amalgam angewandt, wie auch durch Magnesiumfeile unter Alkylenbildung zu spalten, ein rein negatives Ergebniss lieferte.

Es erschien uns nun nicht ohne Interesse zu sein, auch das Verhalten des Natriums u. s. w., soweit es noch nicht bekannt war, gegen diejenigen Halogenalkylene festzustellen, deren Verhalten gegen Mercaptide in der erwähnten Abhandlung besprochen worden ist, um Anhaltspunkte für die den in Rede stehenden Erscheinungen zu Grunde liegenden, wenn auch erst nach Beschaffung weiteren thatsächlichen Materials aufzustellenden Gesetzmässigkeiten zu gewinnen.

Dem entsprechend haben wir das Propylidenchlorid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Hexylenbromid auf ihr Verhalten gegen Natrium und andere Metalle einer Prüfung unterworfen.

Propylidenchlorid[2]) wird beim Erwärmen mit metalli-

[1]) Wir nehmen hier an, dass auch das Chloracetol, $CH_3.CCl_2.CH_3$, (nicht $CH_3.CH_2.CH_3$, wie in Folge eines Druckfehlers in Zeile 10 des Absatzes 2 auf S. 312 der citirten Abhandlung in dies. Journ. steht) durch Natriumphenylmercaptid nur unter Bildung eines Thioäthers zerlegt wird, wie durch Bleiphenylmercaptid. Vergl. die betreffenden Auslassungen in jener Abhandlung.

[2]) Nach Reboul (Ann. chim. [5] **14**, 458) dargestellt.

schem Natrium ähnlich dem Aethylidenchlorid (s. u.) in complicirter Weise zerlegt.

Isobutylenbromid wird, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, von metallischem Natrium oder Natriumamalgam nur äusserst schwierig angegriffen; erst bei langem Kochen überziehen sich die Natriumscheibchen mit einer dünnen Schicht von Brommetall; durch Zinkstaub in Alkohol oder Essigsäure hingegen wird das Bromid sehr leicht unter stürmischer Entwicklung von Isobutylen zerlegt; beim Zusammenbringen des Bromids mit trocknem Zinkstaub endlich tritt unter starker Erwärmung offenbar eine weitergehende Zersetzung ein.

Pseudobutylenbromid wird ebenfalls von metallischem Natrium oder Natriumamalgam sehr schwierig angegriffen, reagirt aber mit Zinkstaub in Alkohol schon bei ganz schwachem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Pseudobutylen.

Der Nachweis des in dem einen wie dem anderen Falle entstandenen Alkylens wurde in der Weise geführt, dass man die Gase zunächst einen aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler passiren liess und dann in Brom unter Wasser leitete. Das Brom absorbirte dieselben, bez. ganz oder theilweise und die erhaltenen Oele erwiesen sich als Isobutylenbromid, bez. Pseudobutylenbromid.

β-Hexylenbromid reagirte mit metallischem Natrium beim gelinden Erwärmen, wie auch mit Zinkstaub in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig unter Bildung von Hexylen, das an seinem Siedepunkte als solches erkannt wurde.

Bei den Versuchen mit metallischem Natrium wurde dieses mit Glas beschwert, um völliges Eintauchen in die Flüssigkeit und so Oxydation des Metalls zu verhüten.

In der nachstehenden Tabelle (S. 520) wollen wir nun das Verhalten der Halogenalkylene gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle, sowie gegen Natriummercaptide des bequemeren Vergleichs halber zusammenstellen, indem wir in diese auch eine Anzahl von verwandten Halogenalkylenen aufnehmen, die erst auf ihr Verhalten in der einen der in Rede stehenden Richtungen untersucht worden sind, um dadurch vielleicht Anregung zur Ausfüllung der Lücken zu geben.

Name des Halogenalkylens	Es bildet beim Behandeln mit Natrium und ähnlich wirkenden Metallen		
Methylenjodid, CH_2J_2	Alkylen (Butlerow, Ann. Chem. **120**, 356; CH_2J_2 mit Cu u. H_2O in Röhren bei 100°)	Thioäther, Otto, dies. Journ. [2] **51**, 286.	
Aethylenbromid, CH_2BrCH_2Br	Alkylen (Gladstone, Ber. **7**, 364; $C_2H_4Br_2$ beim Kochen mit Cu-Zn-Element)	desgl.	desgl.
Aethylidenbromid, CH_3CHBr_2	Complicirt zersetzt (Tollens, Ann. Chem. **137**, 311; CH_3CHBr_2 mit Na bei 200°)	„	— [1])
Propylenbromid, $CH_3CHBrCH_2Br$	Alkylen (Linnemann, Ber. **10**, 1111; $C_3H_6Br_2$ mit geätztem Zn bei 100°)	„	Otto, dies. Journ. [2] **51**, 286.
Propylidenchlorid, $CH_3CH_2CHBr_2$	Complicirt zersetzt nach Art des Aethylidenbromides	„	desgl.
Chloracetol, $CH_3CCl_2CH_3$	Alkylen (Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. f. Chemie 1868, 48; Na bei 130°—150°)	„	„
Trimethylenbromid, $CH_2BrCH_2CH_2Br$	Alkylen (Freund, Ber. **20**, Ref. 206; Gustavson, dies. Journ. [2] **36**, 300; Zn und Alkohol.	„	„
Normalbutylenbromid, $CH_3CH_2CHBrCH_2Br$	Alkylen (Beilstein, Handbuch, 3. Aufl. S. 174; Natrium)	—	—
Dibrombutan, $CH_3CHBrCH_2CH_2Br$	Alkylen (Demjanoff, Ber. **28**, 21; Zinkstaub und Alkohol)	—	—
Dibrombutan, $CH_2BrCH_2CH_2CH_2Br$	Complicirt zersetzt (Demjanoff, Ber. **28**, 21; Zinkstaub und Alkohol)	—	—
Isobutylenbromid, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$	Kein Alkylen beim Erwärmen des Bromids mit Na oder Na_2Hg bis zum Sieden des Bromids	Alkylen, Otto, dies. Journ. [2] **51**, 286.	
Pseudobutylenbromid, $CH_3(CHBr)_2CH_3$	Kein Alkylen beim Erwärmen d. Bromids mit Natrium oder Natriumamalgam bis zum Sieden des Bromids	desgl.	desgl.
Amylenchloride, $C_5H_{10}Cl_2$	Alkylene (Buff, Ann. Chem. **148**, 349, mit Na, Beginn der Entwicklung bei 65°) (Gladstone, Ber. **7**, 365, Zink-Kupfer-Element)	Alkylene [2])	„
β-Hexylenbromid, $CH_3(CH_2)_2(CHBr)_2CH_3$	Alkylen (Na bei gelindem Erwärmen)	Alkylen	„

[1]) Die Verbindung $CH_3 . CH(SC_6H_5)_2$ war wohl noch nicht aus Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid, sondern u. A. aus Acetaldehyd und Thiophenol dargestellt worden (Baumann u. Escales, Ber. **19**, 2814). Sie entsteht aber auch aus Aethylidenchlorid und Natriumthiophenol, und zwar ganz glatt.

[2]) Das zu den Versuchen benutzte Amylenbromid war ein Gemenge von vorwiegend $(CH_3)_2 . CBr . CHBr . CH_3$ mit wenig $C_2H_5 . CHBr . CHBr . CH_3$ und wahrscheinlich auch $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH . CHBr . CH_2Br$.

Soweit die vorliegenden Erfahrungen reichen, geben hiernach alle Halogenalkylene mit weniger als vier Atomen Kohlenstoff sowohl mit Natriummercaptiden als auch mit Natrium etc. Alkylene; nicht alle kohlenstoffreicheren Halogenalkylene aber, die mit Natriummercaptiden leicht unter Bildung von Alkylenen Zersetzung erleiden, werden durch freies Natrium, wie man a priori annehmen sollte, unter Alkylenbildung zerlegt. Es sind dieses das Isobutylenbromid und das Pseudobutylenbromid, aus welchen das Metall auffallender Weise kein Alkylen abspaltet. Nach Demjanoff (a. a. O.) liefern nicht nur das Dibrombutan von der Formel $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$, sondern auch einige andere Bromüre, worin die beiden Bromatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom von einander getrennt sind, wie Pentamethylenbromid, $CH_2Br.(CH_2)_3CH_2Br$ und Dibromhexan, $CH_2.CHBr.(CH_2)_2CHBr.CH_3$, mit Zinkstaub in Alkohol wesentlich Reductionsprodukte mit je 1 Atom Brom, nur kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, anscheinend Gemische von gesättigten und solchen der Reihe C_nH_{2n} angehörenden Verbindungen. In Hinblick hierauf dürfte es doppelt interessant sein, das Verhalten jener Verbindungen auch gegen Mercaptide experimentell festzustellen.

Was endlich den Verlauf der Reaction zwischen den kohlenstoffreicheren Halogenalkylenen und Natriummercaptiden anbelangt, so könnte man geneigt sein anzunehmen, dass die Bildung der Disulfide und Alkylene auf die intermediäre Bildung unbeständiger Dithioäther, bei dem Isobutylenbromid z. B. der Verbindung $(CH_3)_2.CSC_6H_5.CH_2.SC_6H_5$ zurückzuführen sei. Damit stände aber im Widerspruch, dass, wie unzweifelhaft dargethan wurde (vergl. die im Eingange dieser Abhandlung zuerst citirte Abhandlung), bei Einwirkung von Bleimercaptiden auf einige höhere Halogenalkylene (z. B. Isobutylenbromid) auch wesentliche Mengen von Thioäthern entstehen. Wären diese Thioäther absolut unbeständige Verbindungen, so könnten sie bei den in Rede stehenden Vorgängen sich nicht bilden. Die Annahme ihrer intermediären Bildung bei den anderen Vorgängen ist also auszuschliessen.

Zur Constitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone[1]);

von

R. von Rothenburg.

Etwa gleichzeitig mit meiner Publication in diesem Journal[2]) über „Isomeriefälle in der Pyrazolreihe", welche die Ausführungen von F. Stolz[3]) definitiv zurückwies, erschien eine Abhandlung von L. Claisen und E. Haase[4]), durch welche letztere glauben, meine Ansichten über die Constitution der n-Phenylpyrazolone zu Gunsten derer von F. Stolz widerlegt zu haben.

Der Beweis stützt sich im Wesentlichen darauf, dass das Phenylpyrazolon, Schmelzp. 118°, gewisse Reactionen, ähnlich denen des Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolons, Schmelzp. 127°, zeigt und in Analogieschlüssen aus der Reaction des Phenylhydrazins gegen andere Aethoxymethylenderivate.

Hiergegen ist zunächst als feststehende Thatsache zu constatiren, dass auch Phenylpyrazolon, Schmelzp. 154°, die Eisenchloridreaction und eine gelbe, alkalilösliche Nitrosoverbindung liefert. Stolz' negativer Befund gegenüber den positiven Angaben von Pfleger und Krauth[5]) einerseits und mir anderseits[6]) beweist nur, dass ersterem diese Versuche aus unverständlichen Gründen missglückt sind.

Die Anführung der Analogiereactionen ist vollkommen verfehlt; sie beweist nichts für die Annahme von Claisen und Haase.

Da das Aethoxymethylenaceton gar keine Carboxäthylgruppen enthält, also nicht einmal theoretisch ein Pyrazolonderivat liefern kann, so ist einfach unverständlich, was die Anführung des Einwirkungsproduktes desselben auf Phenylhydrazin beweisen soll.

Die Bildung der Pyrazolderivate aus Aethoxymethylenacetessigester beweist ebenfalls nichts. Es ist bekannt, dass

---

[1]) Auf die neuesten Arbeiten von Stolz, Knorr, Morell u. Ruhemann komme ich noch zurück.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 157ff.

[3]) Ber. 27, 407. [4]) Das. 28, 35.

[5]) D.R.P. Nr. 71253.

[6]) Ber. 26, 2972.

in allen Fällen, in denen, analog wie hier, neben einander die Bildung eines Pyrazols und Pyrazolons möglich ist, das erstere sich ausschliesslich bildet. Zudem steht die Angabe in der Publication über den Reactionsverlauf im directen Widerspruch mit den Angaben des D.R.P. Nr. 79086, das dieselbe Reaction betrifft. Eine Angabe — beide stammen von Hrn. Claisen — muss unrichtig sein.

Diesen Analogiereactionen steht der Aethoxymethylenmalonsäureester, der überhaupt kein Pyrazolderivat liefern kann und unter allen Umständen bereits in erster Phase unter Alkoholabspaltung reagiren muss, scharf gegenüber.

Stolz[1]) gab seiner Zeit als Grund der Eröffnung der Discussion den Wunsch an, dem Einbrechen einer drohenden Verwirrung in das Pyrazolongebiet zu steuern. Er hat jedoch gerade das Gegentheil erreicht; auch in der neuesten Publication von Claisen und Haase[2]) wird namentlich durch Vorführung von Formelbildern in vielgestaltigster Form[3]) Verwirrung gestiftet. Mir werden daselbst (auf S. 35) Formeln in einer Schreibweise zuertheilt, die ich nie vertheidigt oder auch nur benutzt habe. Die Consequenzlosigkeit in der Schreibweise der Formeln hat denn auch vor etwa Jahresfrist die zur Beurtheilung der gegnerischen Leistungen geradezu klassische Abhandlung von Morell und Ruhemann[4]) gezeitigt, in der vorgeblich „versehentlich“ den Lesern der Berichte zugemuthet wird, sich dieselben Formeln in corrumpirter Schreibweise wieder auftischen zu lassen, die vorher in demselben Atemzuge verworfen worden sind. Für den dem Gebiete ferner Stehenden muss die Inconsequenz der Schreibweise es geradezu unmöglich machen, der Discussion zu folgen und sich ein Urtheil zu bilden.

Ich bin daher gezwungen zu erklären, dass ich auf keine gegen mich gerichtete Publication mehr antworten werde,

---

[1]) Ber. 27, 407. [2]) Das. 28, 35.

[3]) Es kann sich bei dem vorliegenden Streitfalle nur darum handeln, ob meine Formeln beizubehalten oder zu vertauschen sind. Statt dessen sind mit der letzten gegnerischen Publication nicht weniger als 6 neue Formelbilder aufgeführt worden; wo es sich nur um 2 handeln kann, sind im Laufe von $1^1/_2$ Jahren nicht weniger als ein Dutzend Formelbilder benutzt worden.

[4]) Ber. 27, 1090.

welche dieselbe Inconsequenz der Schreibweise zeigt und sich der alten, überhaupt von mir als unbrauchbar bewiesenen Pyrazolonnomenclatur bedient, oder welche augenfällige Widersprüche oder unrichtige Darstellungen des Sachverhaltes bringt oder mir Formeln zuschreibt, die ich nie benutzt habe.

Wer sich meiner Nomenclatur nicht bedienen will, hat meines Erachtens nach das Recht und die Pflicht, dieselbe, wenn sie sich als unzweckmässig erweist, durch eine bessere zu ersetzen; aber es hat Niemand das Recht, eine Nomenclatur einfach zu unterdrücken, gegen die er nicht einmal den Versuch gemacht hat, etwas geltend zu machen. Ein solcher Versuch würde, wenigstens zu Gunsten der älteren Nomenclatur[1]), auch kläglich ins Wasser fallen.

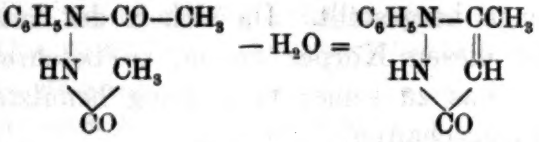
Auf meine erste Antwort[2]) hat Stolz seiner Zeit nichts zu erwidern vermocht; wenn ihm nun endlich nach Jahresfrist gelungen ist, aus einer Phenylpyrazoloncarbonsäure Phenylpyrazolon, Schmelzp. 118°, zu erhalten, so beweist dies wenig, da die betreffende Angabe über die Darstellung dieser Carbonsäure nichts sagt und, wie ich erst kürzlich nachgewiesen habe[3]), sich aus β-Ketonestern zwei Reihen von Pyrazolonderivaten erhalten lassen, von denen das eine Derivat aus Oxalessigester einerseits selbstredend Phenylpyrazolon, Schmelzp. 118°, liefern wird und anderseits auch diese Säure von Stolz für identisch mit Wislicenus' Carbonsäure erklärt wird. Da endlich Knorr's Pyrazolon vom Schmelzp. 127° bei 289° unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, so erscheint die Angabe, dass sein niederes Homologes durch Destillation im Vacuum bei 260° erhalten sei, einfach räthselhaft. Ueberdies entsteht aus Formylessigester ein Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154°, das nur (1)-Phenylpyrazolon sein kann.

Wenn die von Morell und Ruhemann aus Dicarboxylglutaconsäureester erhaltenen Pyrazolonderivate, entsprechend der Annahme von Claisen und Haase, keine Isopyrazolonderivate wären, so wäre unverständlich, warum erstere Forscher mittelst Hydrazinhydrat und Dicarboxylglutaconsäureester nicht das so scharf charakterisirte Pyrazolon vom Siedep. 156° erhalten haben.

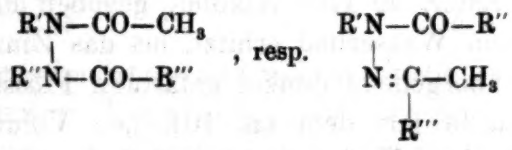
---

[1]) Ber. 27, 957. [2]) Das. S. 946.
[3]) Dies. Journ. [2] 51, 157 ff.

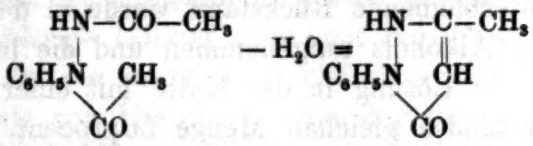
Zusätzlich meiner Publication über „Isomeriefälle in der Pyrazolreihe“ möchte ich noch Folgendes bemerken. Das „Phenylmethyloxypyrazol“, das Walker[1]) aus dem entsprechenden Alkyloxypyrazol erhielt, ist bereits früher auf einem anderen Wege[2]) erhalten worden und zwar durch Behandeln von symmetrischem Diacetylphenylhydrazin mit wasserentziehenden Mitteln unter geeigneten Bedingungen:



Gerade durch diese Synthese steht die Constitution mit positiver Sicherheit fest, dies umsomehr, als die Entdecker dieses Weges zur Darstellung von Pyrazolderivaten — der übrigens ganz allgemein für alle Acidylderivate gilt, welche den Typus



besitzen — durch eine Reihe von Reactionen sicher nachwiesen, dass ihre Substanz verschieden von Knorr's (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon ist. Damit sind etwaige Einwürfe, dass ein tautomeres Pyrazolonderivat im Sinne der Gleichung:



entstanden sei, von Grund aus widerlegt. Für die vorstehend gegebene Auffassung spricht noch besonders der Umstand, dass sich aus dem Pyrazolon-Derivate vom Schmelzp. 193° bei der Zinkstaubdestillation nicht wie aus der Muttersubstanz des Antipyrins ein Pyrazol ((1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazol), sondern ein Pyrazolin bildet.

Berlin, den 5. März 1895.

---

[1]) Ber. 27, Ref. 794.

[2]) Société Anonyme de St. Denis. Franz. Patent Nr. 228919 und Engl. Patent Nr. 6567[98].

Zur Kenntniss der Diamidobenzoësäuren I;

von

C. Haeussermann und H. Teichmann.

Mit dem Studium von Amidosäureestern beschäftigt, haben wir den Aethylester der 3, 5-Diamidobenzoësäure in etwas grösserer Menge hergestellt. Da sich in der Literatur keine Angaben über diesen Körper finden, so beschreiben wir im Nachstehenden das zu seiner Gewinnung benutzte Verfahren sowie seine Eigenschaften.

Zu mit Salzsäure übergossener Zinnfeile (15 Thle. Metall, 30 Thle. Säure $d = 1{,}19$) wurde allmählich eine heisse alkoholische Lösung des zuerst von Beilstein und Kurbatow[1]) erhaltenen Aethylesters der gewöhnlichen (3, 5)-Dinitrobenzoësäure (9 Thle. Ester, 90 Thle. Alkohol) gegeben und das Ganze so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Zinn vollständig in der nur vorübergehend dunkel gefärbten Flüssigkeit gelöst war. Dann wurde mit dem ca. 10fachen Volumen Wasser verdünnt, nach dem Verjagen des Alkohols mit wenig überschüssigem Ammoniak unter starkem Umschütteln versetzt und wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natronhydrat und nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde in der 5fachen Menge absoluten Alkohols aufgenommen und die braunrothe, stark fluorescirende Lösung in der Kälte mit einer dem Gewicht des Rückstandes gleichen Menge 50procent. Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Sulfat wurde dann von der Mutterlauge getrennt und so lange aus kochendem 80procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis die Lösung keine Fluorescenz mehr zeigte.[2]) Aus dem so gereinigten Sulfat liess sich dann der Ester durch Neutralisiren mit Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels im farblosen und luftbeständigen Zustand erhalten. Er bildet kleine, säulenförmige, stark lichtbrechende Krystalle des monoklinen

[1]) Ann. Chem. 202, 223.

[2]) Aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich noch eine ansehnliche Quantität des reinen Sulfats gewinnen. Die Gesammtausbeute übersteigt jedoch nicht 40% der Theorie.

Systems. An der Mehrzahl der Krystalle herrscht das Klinopinakoïd und das basische Pinakoïd vor und löschen diese Gebilde zur Zone der genannten Hauptflächen schief aus; vereinzelt finden sich Formen, deren Habitus wesentlich durch das Auftreten des Prismas und des Orthopinakoïds bedingt ist und welche zur Zone der genannten Flächen gerade auslöschen.

Die Analyse ergab folgende Werthe.

0,1996 Grm. Substanz lieferten 0,4416 Grm. CO_2, entsprechend 0,12043 Grm. C u. 0,1292 Grm. H_2O, entsprechend 0,0143 Grm. H.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von Krüger[1]) modificirten Kjeldahl'schen Methode ausgeführt:

0,2623 Grm. Substanz lieferten 0,04896 Grm. NH_3, entsprechend 0,04032 Grm. N.

Die Verbindung $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5$ enthält:

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,0	60,3 %
H	6,6	6,7 „
N	15,55	15,34 „ .

Der Ester schmilzt bei 84° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, während er sich im Vacuum unzersetzt destilliren lässt. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol etc. und ziemlich leicht in kochendem Wasser, aus welchem Lösungsmittel er in breitstängeligen, vielfach mit einander parallel verwachsenen farblosen Nadeln des monoklinen Systems krystallisirt.

Die wässrige Lösung giebt, mit Salzsäure und Nitrit versetzt, die für die m-Diamine charakteristische Gelbfärbung; durch Zusatz von Diazobenzolchlorid entsteht eine rothe Färbung. Beim Erhitzen mit gebranntem Kalk im Rohr zerfällt der Ester nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 + CaO = CaCO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 + C_2H_4.$$

Auf die Abspaltung von Aethylen wurde aus dem Auftreten eines brennbaren Gases beim Erhitzen der Mischung geschlossen.

Das Chlorhydrat $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5.2HCl$ (berechnet: Cl 28,06%, gefunden 27,66%) wird durch Verdunsten der salzsauren Lösung des Esters im Exsiccator über Schwefelsäure in Form schwach glasglänzender, stängliger Aggregate erhalten, welche beim Liegen an der Luft eine röthliche Fär-

[1]) Ber. 27, 609.

bung annehmen, ohne sich jedoch weiter zu verändern. In der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung ruft Natriumacetat eine Fällung hervor.

Das Sulfat $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 . H_2SO_4 + 2H_2O$ (berechnet für H_2SO_4: 31,21%, gefunden: 31,06%) bildet weisse, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Beim Erhitzen auf 120° verliert das Salz 8,31% Wasser; der Rest entweicht auch nicht bei 140°.

Das Pikrat ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Die Diacetylverbindung wird durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Theile Ester und Eisessig im Oelbad auf 120° und Umkrystallisiren des Reactionsprodukts aus heissem Wasser in Form röthlicher Nädelchen erhalten, welche, vollständig getrocknet, bei 184° schmelzen.

Analyse:

0,2808 Grm. Substanz lieferten 0,611 Grm. CO_2, entsprechend 0,16665 Grm. C u. 0,159 Grm. H_2O, entsprechend 0,01766 Grm. H.

0,246 Grm. Substanz lieferten 0,02597 Grm. N.

Die Verbindung: $C_6H_3(NHC_2H_3O)_2COOC_2H_5$ enthält:

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,09	59,34 %
H	6,06	6,29 „
N	10,60	10,55 „.

Stuttgart, Februar 1895.

Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen;

von

R. Walther.

Trotzdem das Gebiet der Diazoverbindungen, sowohl in der reinen Wissenschaft als in der Technik, eines der am stärksten bearbeiteten ist, herrscht dennoch eine gewisse Unklarheit über die wahre Constitution der Mutterverbindung, des Diazobenzols. Sein Entdecker P. Griess hielt ziemlich starr an seiner zuerst gefassten Meinung fest, dass in den Diazoverbindungen zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Doppelatom —N=N— vertreten seien, obwohl durch die von ihm beobachteten Zersetzungen, bei denen Körper mit dem

Radical Phenyl entstanden, die Unhaltbarkeit von Griess' Annahme dargethan wurde. Kekulé stellte hierauf die Constitution des Radicals vom Diazobenzol als $C_6H_5N=N-$ für wahrscheinlich hin; er versuchte auch diese Ansicht zu begründen, und so blieb sie die herrschende bis zu unseren Tagen, obgleich sie absolut ungeeignet war, eine der einfachsten Umsetzungen des Diazobenzols zu erklären, nämlich die Entstehung eines und desselben Produktes bei der Verkuppelung von Diazobenzol mit Bromanilin und anderseitig Diazobrombenzol und Anilin. Diese Beobachtung rührt von Griess selbst her; durch analoge Umsetzungen wurden bald viele ähnliche Fälle aufgedeckt, sodass diese eigenthümliche Erscheinung als eine typische angesehen werden musste.[1])

Auf Grund der Erkenntniss von Mängeln der Kekulé'schen Diazobenzolformel stellten Blomstrand[2]) und nach ihm, aber unabhängig, Strecker[3]) und Erlenmeyer[4]) neue Formeln für das Diazobenzol auf, sie schrieben den beiden Stickstoffatomen eine verschiedene Function und Werthigkeit zu, entsprechend folgender Constitution für Diazobenzolchlorid $C_6H_5N{=}N$ (Cl).

Diese Anschauung ist in den jüngsten Tagen von Bamberger aufgenommen worden, wohl mit Unrecht, da sie nicht geeignet ist, den wirklichen Umsetzungsverhältnissen der Diazoverbindungen zu genügen. Immerhin ist das Zurückgreifen auf ältere, trotz der Jahrzehnte nicht zur Geltung gelangte Ansichten einestheils für die Verlegenheit charakteristisch, in der sich unsere Wissenschaft befindet, andererseits documentirt es die dringende Nothwendigkeit einer endgültigen Correctur der Kekulé'schen Diazobenzolformel durch den Zwang der aufgehäuften Thatsachen.

Wie allgemein bekannt, und wie vorhin erwähnt, erhält man aus $C_6H_5N{=}NCl$[5]) und $C_6H_4BrNH_2$ denselben Diazoamidokörper wie aus $C_6H_4BrN{=}NCl$ und $C_6H_5NH_2$, während

[1]) Griess, Ber. 7, 1618; Meldola u. Streatfield, Ber. 19, 3239; Nölting u. Binder, 20, 3004.

[2]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit 1869, Ber. 8, 51. (1876.)

[3]) Strecker, Ber. 4, 786. (1876.)

[4]) Erlenmeyer, Ber. 7, 1110. (1874.)

[5]) Die Anwendung dieser Formel ist hier absichtlich gewählt, obgleich sie, wie ersichtlich, der Ansicht des Verf. nicht entspricht.

man doch die Bildung zweier isomerer Körper zu erwarten hätte, entweder $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_4Br$ oder $C_6H_4BrN{=}N{-}NHC_6H_5$.

Einen Versuch, die Thatsache, welche nach der gebräuchlichen Diazobenzolformel nicht zu erwarten war, aufzuklären, machte V. Meyer[1]), jedoch ohne Erfolg. Auch die Anschauung von Goldschmidt und Holm ist incorrect und nicht geeignet, den Mechanismus des eigentlichen Vorgangs zu beleuchten.[2]) R. Meldola und Streatfield traten der Frage, welcher der beiden Diazoamidokörper bei der Verkuppelung gebildet wird, näher, sie suchten sie durch Untersuchung von Alkylderivaten zu entscheiden.[3]) Sie erzielten bestimmte Ergebnisse, freilich kamen Nölting und Binder[4]) auf Grund ihrer Versuche zu gerade entgegengesetzten Resultaten, und um den beiderseitigen Ergebnissen gerecht zu werden, ergriff man den Ausweg, dass die Diazoamidokörper als tautomere anzusehen seien.[5]) Ganz besonderes Interesse verdienen unter den hierher gehörenden zahlreichen Versuchen diejenigen, die Goldschmidt mit Phenylisocyanat und Diazoamidoverbindungen durchführte, die aber ebenfalls wenig klare Resultate zeitigten.[6])

Ich werde im Folgenden ein neues Moment in die Betrachtung über die Constitution des Diazobenzols einführen. Die aus der veränderten Constitution des Diazobenzols sich ergebende Zusammensetzung der Diazoamidokörper ergiebt zugleich auch den Beweis, weshalb die oben nur skizzenhaft angeführten Versuche nur so verlaufen konnten, wie sie thatsächlich verlaufen sind. Eine Durchsicht und vergleichende Prüfung der Resultate, wie sie in der angegebenen Literatur niedergelegt sind, wird diese Ansicht sofort bestätigen. Uebrigens liegt es mir fern, meine Ansicht mit apodictischer Bestimmtheit auszusprechen; nur Discussion kann klärend wirken, ferner das Sammeln von Thatsachen, welche auf Grund rationell durchgeführter Versuche erreicht werden.

---

[1]) V. Meyer, Ber. 14, 2447. Anmerkung.
[2]) Goldschmidt u. Holm, Ber. 21, 1019.
[3]) Ber. 19, 3239.
[4]) Nölting, Ber. 20, 3004.
[5]) Laar, das. 19, 736.
[6]) Goldschmidt u. Holm, das. 21, 1019; Goldschmidt u. Molinari, das. S. 2557.

Nimmt man in der salpetrigen Säure ein pentavalentes Stickstoffatom an, so erhält man die Constitution der Säure als $\begin{matrix} H \\ N{=}O \\ \| \\ O \end{matrix}$. Mit Hülfe dieser Formel erklärt sich nicht nur leicht die Bildung der Nitroverbindungen aus Halogenalkyl und Nitriten, sondern auch die Entstehung von Salpetrigsäureestern aus freier Säure und Alkohol:

$$CH_3OH + \begin{matrix} H \\ NO \\ O \end{matrix} = CH_3O{-}\begin{matrix} H \\ N{-}O \\ OH \end{matrix} = CH_3O.N{-}O + H_2O.$$

In ganz analoger Weise wirkt salpetrige Säure auf salzsaures Anilin:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} H \\ N{-}O \\ \| \\ O \end{matrix} = C_6H_5\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{N}}{-}\begin{matrix} H \\ N{-}O \\ OH \end{matrix} = C_6H_5\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{N}}{-}\begin{matrix} H \\ N{-}O \end{matrix} + H_2O.$$

Dieser Formel entspricht das salzsaure Diazobenzol in wässriger Lösung und in seinen Umsetzungen, für das freie Diazobenzol würde sich die folgende Constitution ergeben:

$$C_6H_5N{=}\begin{matrix} H \\ N{=}O \end{matrix}.$$

Bei der Verkuppelung mit Anilin wird successive entstehen müssen:

$$C_6H_5N{-}\begin{matrix} H \\ N{-}O \end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{-}\begin{matrix} H \\ \dot{N}OH \end{matrix} - NHC_6H_5 =$$

$$C_6H_5N{-}\begin{matrix} H \\ N{-}NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Hiernach ist klar, dass aus Diazobenzol und Bromanilin und andererseits aus Diazobrombenzol und Anilin und bei allen, diesem Vorgang entsprechenden Versuchen identische Körper sich bilden müssen, und weshalb die Identitätserscheinungen bei der Einwirkung von Diazokörpern auf alkylirte Amine plötzlich verschwinden.

Mit derselben Leichtigkeit wird der Grund ersichtlich, weshalb aus demselben Diazobenzol je nach den zu verkuppelnden Componenten bald Azo- bald Hydrazokörper entstehen. Ein zweiter Aufsatz wird sich mit diesen Verhältnissen eingehender beschäftigen.

Dresden, 5. Mai 1895. Organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Zur Kenntniss der Pyrazolonderivate;

von

R. Himmelbauer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Anlässlich der mir soeben bekannt werdenden Mittheilung von L. Knorr[1]) über die Phenolform des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons führe ich einige in ähnlicher Richtung gemachte Beobachtungen an.

Durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf die wässrig-alkalische Lösung des Methylphenylpyrazolons entsteht ein Oel, das im Kältegemisch erstarrt und aus Aether in Nadelaggregaten von 28° Schmelzpunkt krystallisirt. Nach der Analyse liegt ein Carbonsäureester des obigen Pyrazolons vor. Seine leichte Verseifung durch wässriges Ammoniak unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Methylphenylpyrazolon, sowie das Fehlen der Eisenreaction spricht dafür, dass Carboxäthyl an Sauerstoff gebunden ist.

Versuche, mit Chlorkohlenoxyd, Chloressigester zu analogen Verbindungen zu gelangen, haben bisher ein negatives Ergebniss geliefert. Dagegen entstand durch kurzes Kochen von Methylphenylpyrazolon und Monochloressigsäure in alkalischer Lösung (2 Mol. NaOH) das Salz der von L. Knorr auf ganz anderem Wege erhaltenen Methylphenylpyrazoloncarbonsäure (Schmelzp. 178°), die unter Abspaltung von Kohlensäure das Dimethylphenylpyrazolon liefert. Ob zuerst eine isomere, höchst labile Carbonsäure von niedrigem Schmelzpunkt entsteht, die sich in obige Säure umwandelt, bleibe noch dahingestellt.

Versuche, die entsprechenden Reactionen auf andere Pyrazolone auszudehnen und mit anderen Halogensäuren auszuführen, sind begonnen.

Dresden, 2. Mai 1895. Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

[1]) Ber. 28, 706.

Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloïdsubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe;

von

Al. Faworsky.

I. Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe.

Synthese unsymmetrischer α-Dichlorketone und ihr Verhalten gegen wässrige Kaliumcarbonatlösung.

Vor einigen Jahren hatte ich eine Untersuchung der Reaction von unterchloriger Säure auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} vorgenommen in der Absicht, eine allgemeine Methode zur Ermittelung ihrer Structur auszuarbeiten. Da die dazu gehörenden sogenannten Diäthylenkohlenwasserstoffe in dieser Richtung schon früher von Anderen untersucht waren (Przibytek[1]), Reformatsky[2]), hatte ich das Verhalten zu diesem Reagens bei den übrigen Klassen der Acetylenkohlenwasserstoffe zu ermitteln. Die Untersuchung wurde mit den bisubstituirten Acetylenen angefangen, und ihr Verhalten zu unterchloriger Säure kann nun als genügend aufgeklärt angesehen werden. Was aber eine ebensolche Untersuchung der monosubstituirten Acetylene und Allenkohlenwasserstoffe betrifft, so musste dieselbe bis auf Weiteres aufgeschoben werden, da die Ergebnisse der Untersuchung über Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylene ganz unerwarteter Weise ein vollkommen selbständiges Interesse aufwiesen, und es rathsam erschien, die ursprüngliche Richtung zu verlassen und die neuen Produkte näher zu studiren.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methyläthylacetylen.

Methyläthylacetylen ist das am meisten zugängliche bisubstituirte Acetylen, weshalb die Untersuchung mit ihm auch

[1]) Ueber organische Dioxyde, Dissertation, St. Petersburg 1887 (russisch).

[2]) Journ. der russisch. phys.-chem. Gesellsch. 21, 320.

angefangen wurde; seine Darstellung ist in einer meiner früheren Arbeiten beschrieben.[1]) Unterchlorige Säure wurde, wie in diesem, so auch in allen anderen Fällen, nach Eltekow's Angaben[2]) bereitet durch Einleiten von Chlor in frisch gefälltes, mit Wasser vermischtes Quecksilberoxyd, wobei zu einem Volum des sich im Kolben absetzenden Quecksilberoxyds ungefähr 4 Volume Wasser zugesetzt wurden. Während des Einleitens von Chlor wurde der Kolben mit Schneewasser abgekühlt und sein Inhalt sorgfältig umgeschüttelt. Gegen Ende der Reaction scheidet sich statt des sich auflösenden Quecksilberoxyds eine beträchtliche Menge Sublimat aus. Zur Entfernung des überschüssigen, gelösten Chlors wurde ein geringer Ueberschuss von Quecksilberoxyd zugesetzt, und der Kolbeninhalt zur Hälfte abdestillirt. Im Destillat wurde mittelst Titration der Gehalt an ClOH bestimmt, er betrug gewöhnlich zwischen 3 % und 3,5 %.

Das Methyläthylacetylen (Siedep. 56°), mit Schneewasser gekühlt, wurde mit ebenfalls durch Schneewasser gekühlter Unterchlorigsäurelösung allmählich in geringen Portionen und unter fortwährendem sorgfältigem Durchschütteln versetzt. Das Ende der Reaction wurde angezeigt durch eine gelbliche Farbe der Reactionsprodukte und den längere Zeit nicht verschwindenden Geruch von unterchloriger Säure; ein anderes, besseres Kennzeichen hatte ich nicht. Der Versuch zeigte, dass die gelbe Färbung der Reactionsprodukte und der verhältnissmässig lange nicht verschwindende Geruch an unterchlorige Säure früher auftreten, als die ganze Quantität des Kohlenwasserstoffs in Reaction gbtreten ist, dass aber anderseits, wie auch aus dem Weiteren zu ersehen ist, neue Mengen von unterchloriger Säure, ausser der Hauptreaction, eine weitere Einwirkung auf das ursprüngliche Reactionsprodukt ausüben, weshalb auch meist weniger als 2 Mol. HClO auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff zugesetzt wurde. Gegen Ende der Reaction sammelte sich auf dem Boden des Gefässes ein schweres Oel, welches mittelst eines Scheidetrichters getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde; die wässrige Flüssig-

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

[2]) Journ. der russisch. phys.-chem. Ges. 14, 360.

keit wurde mit Aether extrahirt, letzterer abdestillirt, der Rückstand dem Oele zugesetzt und das Ganze im luftverdünnten Raume der Fractionirung unterworfen.

Auf diese Weise wurden im Ganzen gegen 300 Grm. Kohlenwasserstoff verarbeitet. Um das Verhältniss der verschiedenen Fractionen des Reactionsproduktes zu zeigen, will ich hier einen Versuch anführen.

Es wurden 70 Grm. Kohlenwasserstoff verarbeitet und bei der Fractionirung der Reactionsprodukte unter einem Druck von 20 Mm. erhalten:

1.	Siedep. 55°— 58° . . .	80 Grm.
2.	„ 58°— 83° . . .	4 „
3.	„ 83°—120° . . .	10 „.

Im Rückstande blieben 15 Grm. einer schwarzen, dicken, theerigen Masse.

Zuerst wurde die Hauptfraction (55°—58°) untersucht. Eine Chlorbestimmung ergab 0,8515 Grm. AgCl aus 0,4214 Grm. Substanz. Zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd und Silberspirale gaben 0,3304 Grm. CO_2 und 0,1184 Grm. H_2O aus 0,2330 Grm. Substanz und 0,2888 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O aus 0,2028 Grm. Substanz.

	Berechnet für $C_5H_8Cl_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	38,70	38,76	38,81 %
H	5,16	5,53	5,31 „
Cl	45,80	45,57 %	—.

Die Dampfdichte wurde im Apparat von V. Meyer, von D. Konowalow modificirt, bestimmt.

Substanz	0,0978 Grm.
Volum der verdrängten Luft .	15,3 Ccm.
Temperatur des Bades	23°
Barometerstand	747 Mm.

Gefundene Dampfdichte = 78,6, berechnet für $C_5H_8Cl_2O$ = 77,5.

Die Substanz ist eine gelbliche Flüssigkeit, mit einem etwas scharfen Geruch und hat einen Siedepunkt von 138° bei 756 Mm. Barometerhöhe.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

Gewicht des Pyknometers	9,3762 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	16,9323 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0° .	18,4132 „
„ „ „ „ „ „ „ 22,5°	18,2253 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,19519
„ „ „ „ 22,5°	1,17112
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 22,5° . .	0,00107.

Da die Anlagerung von unterchloriger Säure an die Aethylenkohlenwasserstoffe in der Art erfolgt, dass das eine Kohlenstoffatom die Hydroxylgruppe aufnimmt, das andere Chlor, unter Bildung eines Chlorhydrins, kann man annehmen, dass 2 Mol. unterchloriger Säure von bisubstituirten Acetylenen derart gebunden werden, dass an eines der dreifach gebundenen Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, an das zweite zwei Chloratome und das entstehende Dichlorhydrin unter Abspaltung von Wasser ein Dichlorketon bildet. In unserem Falle, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methyläthylacetylen, haben wir:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ C{-}CH_3 \end{array} + 2HClO = \begin{array}{l} CH_2{-}CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO{-}CH_3 \end{array} + H_2O\,.$$

Die Elementaranalyse und das Molekulargewicht stimmen auch in der That mit der Formel des genannten Ketons überein und seine chemischen Eigenschaften charakterisiren ihn als ein Dichlorketon. Zum Unterschiede von den gewöhnlichen Ketonen reagirt die neue Verbindung weder mit Phosphorpentachlorid, noch mit sauren schwefligsauren Alkalien. Bei ihrem Siedepunkte löst die Verbindung Phosphorpentachlorid, mit geringer Bildung von Chlorwasserstoff, aber nach dem Erkalten scheidet sich Phosphorpentachlorid unverändert wieder aus, und die mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Substanz zeigt keine Veränderung ihres Siedepunktes.[1]) Eine Reaction mit Alkalisulfit konnte auch nach Monate langem Stehen nicht bemerkt werden. Die Substanz reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, giebt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, scheidet aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium beim Erwärmen Jod aus. Beim Reduciren mittelst Zink und Salzsäure verhält sich die Substanz wie eine Carbonylverbindung und giebt das Methylpropylketon, Siedep. 102°—104°, welches mit Alkalibisulfit eine krystallinische Verbindung bildet.

---

[1]) Nach Fittig (Ann. Chem. **133**, 114) reagirt unsymmetrisches Dichloraceton mit Phosphorpentachlorid nur bei längerem Sieden und dabei ziemlich schwer.

Die Structur des erhaltenen Dichlorketons kann am geeignetsten durch dessen Umwandlung in das Dioxim bewiesen werden, um so mehr, als das zu erwartende Dioxim schon von Schramm[1]) aus Isonitrosomethyläthylketon mittelst salzsaurem Hydroxylamin dargestellt ist. Bei der Bereitung des Dioxims folgte ich den Angaben von V. Meyer und A. Janny[2]) in deren Arbeit über Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Dichloraceton. Auf 1 Mol. des Dichlorketons wurden 6 Mol. salzsaures Hydroxylamin in wässriger 10procent. Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonat genommen. Die Reaction ist nach einer Woche bei Zimmertemperatur beendet, das flüssige Dichlorketon verschwindet, und statt dessen bilden sich auf der Oberfläche schwimmende Krystalle, welche abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst, und umkrystallisirt wurden; aus einem Gemisch von Alkohol und Aether scheidet sich die Substanz in weissen, dünnen, seidenartigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen aus. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, ebenso in Aether, leichter in Aetheralkohol und leicht in Alkohol, und schmelzen bei 170°, wobei sie theilweise sublimiren und etwas gelblich werden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Substanz	0,1685 Grm.
Volum des Stickstoffs	21,85 Ccm.
Temperatur des Bades	22°
Barometerhöhe	760 Mm.
Gefundener Stickstoff	21,85 %
Berechnet nach der Formel $C_5H_{10}N_2O_2$	21,53 %

Der Stickstoffgehalt und der Schmelzpunkt bestätigen, dass das erhaltene Dioxim mit dem früher von Schramm dargestellten Dioxim des Acetylpropionyls identisch ist. Seine Bildung kann in unserem Falle durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + 2NH_2OH = \begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ C(NOH).CH_3 \end{array} + 2HCl + H_2O.$$

[1]) C. Schramm, Ber. 16, 160.
[2]) V. Meyer u. A. Jonny, Ber. 15, 1114.

Einwirkung von 10proc. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α-Dichlormethylpropylketon.

Um die Eigenschaften und Reactionen des erhaltenen α-Dichlormethyläthylketons möglichst vollständig zu untersuchen, bearbeitete ich es mit einer 10procent. Kaliumcarbonatlösung, in der Hoffnung, wenn nicht das Acetylpropionyl zu erhalten, so doch wenigstens das Produkt seiner Umwandlung unter Einfluss von kohlensaurem Alkali — das Durochinon, welches nach v. Pechmann's Angaben[1]) sich unter diesen Bedingungen aus Acetylpropionyl bildet und sich leicht charakterisiren lässt.

20 Grm. Substanz wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung (2 Mol. Kaliumcarbonat auf 1 Mol. Substanz) in einem Kolben mit Rückflusskühler so lange erwärmt (ungefähr 12 Stunden lang), bis die Substanz in Lösung überging und auf der Oberfläche der Flüssigkeit nur eine geringe Menge Harz zurückblieb. Die Kaliumcarbonatlösung hatte sich während der Reaction dunkelbraun gefärbt. Nach Beendigung der Reaction und Erkalten des Kolbens war der obere Theil des letzteren mit einem Krystallnetz aus langen und dünnen Nadeln von citronengelber Farbe überzogen. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Ligroïn extrahirt, nach dessen Entfernung die auskrystallisirte Substanz zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Sublimation gereinigt wurde. In reinem Zustande besteht dieselbe aus langen, goldgelben Nadeln, mit einem safranähnlichen Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 111°. Die Eigenschaften der Substanz sind mit denen des Durochinons, nach Angaben von Nef[2]) und Pechmann identisch, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird.

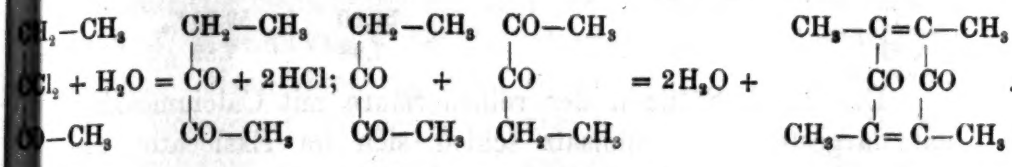
0,1035 Grm. Substanz gaben 0,2768 Grm. CO_2 u. 0,0702 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,17	72,94 %
H	7,31	7,53 „.

Die Bildung des Durochinons lässt sich im gegebenen Falle leicht erklären, wenn man der Ausgangssubstanz die Formel $CH_3—CH_2—CCl_2—CO—CH_3$ giebt. Das Dichlorketon

[1]) Ber. 21, 1420.
[2]) Ann. Chem. 187, 5.

verwandelt sich unter Einwirkung von Kaliumcarbonat zuerst in ein Diketon, welches, nach v. Pechmann's Beobachtungen, sich in Gegenwart von Alkali weiter zu Durochinon umwandelt.



Aber abgesehen von der Bildung des Durochinons geht die Reaction zwischen dem Dichlorketon und Pottaschelösung, wie aus dem Weiteren folgt, auch in anderer Richtung vor sich. Nach der Extraction mittelst Ligroïn und nachher mit Aether, welcher letztere eine geringe Menge eines braunen Harzes auszog, wurde die Pottaschelösung, welche ihre rothbraune Färbung behalten hatte, mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich noch eine geringe Menge Harz abschied und die Farbe der Lösung in Gelb überging. Die saure Flüssigkeit zeigte den Geruch von ungesättigten Fettsäuren; das Harz wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit mehrere Mal mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieben etwa 5 Grm. einer stark sauren, dickflüssigen, braunen Flüssigkeit zurück, mit dem eigenthümlichen Geruch der ungesättigten Fettsäuren. Zur Reinigung wurden dieselben mit Wasser, in dem sie ziemlich unlöslich sind, verdünnt und unter Erwärmen mit einem Ueberschuss von Baryumcarbonat neutralisirt, die Salzlösung vom überschüssigem Baryumcarbonat, mit dem auch das Harz zurückblieb, abfiltrirt, auf dem Wasserbade concentrirt und in einem Exsiccator über Schwefelsäure aufgestellt. Nachdem sich aus der Lösung eine ziemliche Menge Krystalle abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge — eine syrupdicke, braune Flüssigkeit — abgegossen, und wiederum über Schwefelsäure aufgestellt, erstarrte sie schliesslich zu einer gummiartigen Masse.

Das krystallinische Salz wurde zur Reinigung umkrystallisirt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der Lösung wurde mit Aether eine Säure ausgezogen, in Form einer farblosen Flüssigkeit, welche bei $-20°$ nicht erstarrte und bei $181°$—$183°$ destillirte. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen.

1. 0,1790 Grm. Substanz gaben 0,3934 Grm. CO_2 u. 0,1286 Grm. H_2O.
2. 0,1768 Grm. Substanz gaben 0,3928 Grm. CO_2 u. 0,1257 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,00	59,90	59,90 %
H	8,00	7,98	7,89 „ .

Das durch Sättigen der reinen Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Calciumsalz schied sich im Exsiccator am Boden der flachen Krystallisationsschale in grossen, strahligen Warzen und an den Wänden als eine strahlige Kruste aus.

0,1130 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0638 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 16,66 % Ca, während die Formel $(C_5H_7O_2)_2Ca$ 16,80 % verlangt.

Das gummiartige, aus der rohen Säure erhaltene Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und abgedampft, wobei es wiederum als gummiartige Masse erstarrte; nochmals in Wasser gelöst, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und daraus mit Aether eine bräunliche, saure Flüssigkeit extrahirt, welche bei −20° zum Theil krystallisirte. Zur Reinigung wurde die Säure unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen, wobei ein harziger Rückstand erhalten wurde, während das Destillat bei −20° beinahe vollständig erstarrte. Durch wiederholtes Abkühlen und Abgiessen des flüssigen Antheils wurde schliesslich eine bei Zimmertemperatur krystallisirte Säure erhalten. Zwischen Fliesspapier getrocknet, schmolz sie bei 45° und erstarrte bei 44°, einer der Angelikasäure vollkommen entsprechenden Temperatur. Die Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd ergab:

0,1329 Grm. Substanz gaben 0,2914 Grm. CO_2 u. 0,0968 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,80 %
H	8,00	8,05 „ .

Ein Theil der Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt und im letzteren das Calcium bestimmt.

0,2396 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1348 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 16,55 % Ca, während die Formel $(C_5H_7O_2)_2Ca$ 16,80 % Ca verlangt.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass eine der beiden Säuren zweifellos Angelikasäure ist; was die andere Säure aber

betrifft, so entspricht sie nach ihrer Siedetemperatur der Säure, welche vor kurzer Zeit W. Semenow[1]) aus dem Additionsprodukte von Bromwasserstoff mit Methylcitrakonsäure mittelst concentrirter Sodalösung erhalten hat. Dieselbe Säure erhielt auch J. Kondakow[2]) bei der Oxydation von α-Aethylallylalkohol. Nach ihren Angaben siedet die Säure bei 181,5°—182°, isomerisirt sich bei 100° unter Einfluss von concentrirter Schwefelsäure zu Tiglinsäure und giebt bei der Oxydation unter anderen Produkten Ameisensäure und Essigsäure. Auf Grund dieser Reactionen halten die beiden Autoren diese Säure für α-Aethylacrylsäure. Meine Säure siedet bei derselben Temperatur, wie die Säure von Semenow und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wie der Versuch zeigte, ebenfalls Tiglinsäure, weshalb sie auch als identisch mit der Säure von Semenow und Kondakow anzusehen ist und folglich α-Aethylacylsäure vorstellt.

Da dessen ungeachtet meine Säure gleichzeitig mit Angelikasäure sich bildet, erschien es rathsam, zu zeigen, dass wir es nicht mit einem flüssigen und niedrig siedendem Gemisch von Angelika- und Tiglinsäure zu thun haben, welches sich eventuell bilden könnte und, mit Schwefelsäure bearbeitet, ebenfalls Tiglinsäure geben würde. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit Brom bearbeitet unter den von Fittig[3]) angegebenen Bedingungen, bei welchen, wie Angelikasäure, so auch Tiglinsäure dieselbe Dibromtiglinsäure mit dem Schmelzp. 86° geben. Die von mir erhaltene Dibromsäure war eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nach Monate langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht die geringste Neigung zu krystallisiren zeigte; eine Brombestimmung ergab:

0,8039 Grm. Substanz gaben 1,5555 Grm. AgBr, entsprechend 61,17% Br; die Formel $C_5H_8Br_2O_2$ verlangt 61,53% Br.

Das durch Addition von unterchloriger Säure zu Methyläthylacetylen erhaltene Dichlorketon unterliegt auf diese Weise bei Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung einer Umwandlung in zwei Richtungen und giebt einerseits Durochinon, andererseits zwei Säuren, Angelika- und α-Aethylacryl-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 309. [2]) Das. **23**, 185.
[3]) Ann. Chem. **259**, 1.

säure. Die Bildung der beiden letzteren aus dem Dichlorketon kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH-CH_3 \\ \| \\ C \\ | \\ COOH \end{array} + 2HCl; \qquad \begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C-CH_2-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + 2HCl.$$

Beide Gleichungen stellen einen verhältnissmässig seltenen Fall einer Isomerisation oder molekularen Umlagerung dar, bei welcher das Endprodukt dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, wie das Ausgangsprodukt, nur mit einer anderen Vertheilung von Kohlenstoffbindungen, oder mit anderen Worten, mit einem anderen Kohlenstoffskelett.

Die Bildung des Acetylpropionyldioxims aus dem untersuchten Dichlorketon mit Hydroxylamin und seine Umwandlung in Durochinon durch Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung beweisen zwar die Anwesenheit der Gruppe $-CO-CCl_2-$ im Dichlorketon, bestimmen aber nicht ganz genau seine Structur, da das Methyläthylacetylen mit unterchloriger Säure zwei verschiedene Dichlorketone mit der genannten Gruppe bilden könnte, nämlich

$CH_3-CH_2-CCl_2-CO-CH_3$ und $CH_3-CH_2-CO-CCl_2-CH_3$.

Ueberall habe ich die erste Formel angenommen, da das durch Reduction des Dichlorketons erhaltene Keton mit Alkalibisulfit sehr leicht eine krystallinische Verbindung giebt und folglich Methylpropylketon sein muss, während das bei derselben Temperatur siedende Diäthylketon, welches sich aus dem Dichlorketon der zweiten Formel bilden würde, nach G. Wagner und Saytzeff[1]) keine Neigung hat, derartige Verbindungen zu bilden. Ausserdem sprechen zu Gunsten der Formel $CH_3-CH_2-CCl_2-CO-CH_3$ auch die Resultate der Untersuchung der höheren Fraction der Produkte, welche sich aus unterchloriger Säure und Methyläthylacetylen bilden.

Wie schon oben bemerkt ist, wurde bei der Destillation des rohen Reactionsproduktes unter vermindertem Druck ausser der Hauptfraction 55°—58° und der Zwischenfraction 58°—83° noch eine ziemlich beträchtliche Fraction, welche zwischen 83° und 120° siedete, erhalten. Nach Bearbeitung

[1]) Ann. Chem. 179, 322.

einer grösseren Menge des Methyläthylacetylens mit unterchloriger Säure hatten sich gegen 40 Grm. dieser Fraction gesammelt und wurden der fractionirten Destillation unter einem Druck von 15 Mm. unterworfen, wobei schliesslich 15 Grm. einer Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei dem genannten Druck zwischen 108° und 112° siedete. Die Analyse gab folgende Resultate.

1,0420 Grm. Substanz gaben 2,1041 Grm. AgCl, entsprechend 49,96 % Cl. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und einer Silberspirale gaben:

1. 0,2437 Grm. Substanz 0,3106 Grm. CO_2 und 0,0939 Grm. H_2O.
2. 0,3596 Grm. Substanz 0,4587 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6Cl_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	34,75	34,75	34,78 %	—
H	4,26	4,25	4,23 „	—
Cl	50,35	—	—	49,96 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzollösung gab folgende Resultate:

Concentration	2,7997
Beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes	0,95°
Constante	50

Das daraus berechnete Molekulargewicht ist gleich 147, während es sich nach der Formel $C_4H_6Cl_2O$ zu 141 berechnet.

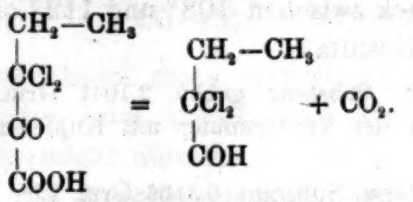
Die Substanz ist eine Flüssigkeit, welche nach der Destillation von gelblicher Farbe ist, sich an der Luft aber rasch bräunt, zum Unterschiede von dem Dichlorketon energisch mit Phosphorpentachlorid reagirt, Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt und mit einer ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel giebt.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Resultate:

Gewicht des Pyknometers	9,4508 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	18,8302 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	22,0408 „
„ „ „ „ „ „ „ „ 16°	21,8802 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,34261
„ „ „ „ 16°	1,32518
Ausdehnungscoëfficient von 0° bis 16°	0,00109

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht beendet, aber auch die angeführten Daten lassen schon mit genügender Sicherheit schliessen, dass derselbe α-Dichlorbutyraldehyd ist

und dass seine Bildung bei der Reaction zwischen unterchloriger Säure und Methyläthylacetylen der oxydirenden Wirkung der ersteren auf das in der ersten Phase sich bildende Dichlorketon zuzuschreiben ist, welches anfangs eine Ketonsäure bildet; letztere zerfällt alsdann in Kohlensäure und den Aldehyd:



Es ist klar, dass der Dichlorbutyraldehyd nur durch Oxydation des Ketons von der Formel $CH_3—CH_2—CCl_2—CO—CH_3$ sich bilden kann.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methylpropylacetylen.

Methylpropylacetylen vom Siedep. 83°—84° wurde aus Mannit nach Hecht[1]) dargestellt. Der Kohlenwasserstoff wurde mit unterchloriger Säure ebenso, wie das Methyläthylacetylen, bearbeitet. Aus 170 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden bei der fractionirten Destillation des Reactionsproduktes unter einem Druck von 15 Mm. folgende Fractionen erhalten:

1.	Siedep. 56°— 57°	74	Grm.
2.	„ 57°— 58°	75	„
3.	„ 58°— 62°	58	„
4.	„ 62°—120°	55	„
5.	„ 120°—130°	12	„
6.	„ 130°—170°	35	„
	Im Ganzen	309	Grm.

Die ersten drei Fractionen wurden noch ein Mal der Destillation unterworfen und gaben dabei 8 Grm. einer Fraction vom Siedep. 50°—55° und 193 Grm. einer Substanz, welche bei 55° siedete.

0,5126 Grm. Substanz gaben 0,8819 Grm. AgCl, entsprechend 42,54% Cl. Die Verbrennung mit Kupferoxyd und einer Silberspirale ergab:

1. 0,2336 Grm. Substanz gaben 0,3650 Grm. CO_2 u. 0,1246 Grm. H_2O.
2. 0,2211 Grm. Substanz gaben 0,3478 Grm. CO_2 u. 0,1193 Grm. H_2O.

[1]) Ber. 11, 1050.

	Berechnet für $C_6H_{10}Cl_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	42,60	42,57	42,90 %	—
H	5,92	5,92	5,99 „	—
Cl	42,01	—	—	42,54 %.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer mit dem Manometer von D. Konowalow gab:

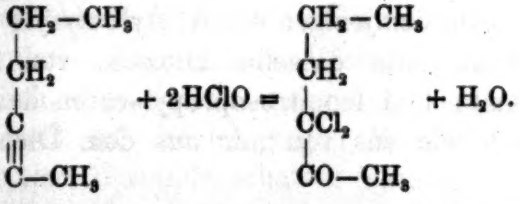
Substanz	0,0836 Grm.
Volum der verdrängten Luft . .	11,9 Ccm.
Temperatur des Manometers . .	20,5°
Barometerhöhe	766,5 Mm.

Gefundene Dampfdichte = 84,7; berechnet nach der Formel $C_6H_{10}Cl_2O$ = 84,5.

Der Körper ist eine Flüssigkeit, von derselben Farbe und demselben Geruch, wie das aus Methyläthylacetylen erhaltene Dichlorketon und siedet bei einem Druck von 765 Mm. bei 162°—164°. Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

Gewicht des Pyknometers	9,3762 Grm.
„ „ „ mit Wasser von 0° . .	16,9323 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	18,0427 „
„ „ „ „ „ „ „ 21°	17,8867 „
Spec. Gew. bei 0°	1,14695
„ „ „ 21°	1,12631
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 21° . .	0,00098

Nach Analogie mit dem Methyläthylacetylen, welches mit unterchloriger Säure das unsymmetrische α-Dichlormethylpropylketon giebt, muss das Methylpropylacetylen unter denselben Bedingungen das unsymmetrische α-Dichlormethylbutylketon bilden:



Die Elementaranalyse und die chemischen Eigenschaften des erhaltenen Körpers bestätigen diese Voraussetzung. Wie auch das Dichlormethylpropylketon, reagirt das neue Dichlorketon weder mit Phosphorpentachlorid, noch mit Alkalibisulfit, wird durch Zink und Salzsäure zu Methylbutylketon reducirt und giebt mit Hydroxylamin ein Dioxim.

Das Dioxim wurde in derselben Weise, wie bei dem vor-

hergehenden Dichlorketon erhalten, d. h. 1 Mol. Dichlorketon wurde mit 6 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in 10procent. Lösung und der theoretischen Menge Natriumcarbonat behandelt, aber die Reaction geht in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend schwerer vor sich, so dass nach zweiwöchentlichem Stehen das Gemisch gegen 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt werden musste. Das krystallinische Reactionsprodukt wurde abfiltrirt und abgepresst, zur Reinigung aus Aether umkrystallisirt, in welchem es sich leicht löst und in Form von farblosen Nadeln sich ausscheidet; in Alkohol ist der Körper noch mehr löslich und krystallisirt daraus in ziemlich grossen Tafeln, schmilzt bei 169° und erstarrt wieder bei 167°; beim Schmelzen findet eine partielle Sublimation statt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gewicht der Substanz	0,0566 Grm.
Volum des Stickstoffs	9,8 Ccm.
Barometerhöhe	750 Mm.
Temperatur des Bades	20°
Gefundener Stickstoff	19,54 %
Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$ . . .	19,44 % .

Folglich ist der Körper das Dioxim des Diketons und seine Bildung kann durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + 2NH_2OH = \begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ C(NOH)-CH_3 \end{array} + 2HCl + H_2O$$

ausgedrückt werden. Wie aus der Formel zu ersehen ist, muss dieses Dioxim demjenigen des Acetylbutyryls entsprechen, und in der That hatte dasselbe Dioxim, von Schramm[1]) aus Hydroxylamin und Isonitrosopropylaceton dargestellt, den Schmelzp. 168°, wie das von mir aus dem Dichlorketon erhaltene.

Einwirkung von 10procent. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α-Dichlormethylbutylketon.

Da die Reaction von Alkalicarbonat auf das Dichlorketon aus Methyläthylacetylen eine Reihe von interessanten That-

[1]) Ber. 16, 2185.

sachen ergeben hatte, wurde dieser Reaction auch das oben beschriebene Dichlorketon aus Methylpropylacetylen unterworfen. Nach Analogie mit dem Dichlormethylpropylaceton liess sich in diesem Fall bei Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung einerseits die Bildung des entsprechenden Chinons erwarten, andererseits mussten zwei ungesättigte Fettsäuren mit einem anderen Kohlenstoffskelett, als in dem ursprünglichen Dichlorketon, entstehen.

40 Grm. des Dichlorketons wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung unter denselben Bedingungen, wie bei dem Dichlormethylpropylketon, erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt zuerst mit Ligroïn zur Abscheidung des Chinons extrahirt, dann mit Aether, welcher ein braunes Harz auszog, und schliesslich wurde die mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit noch einmal zur Abscheidung der gebildeten Säuren mit Aether extrahirt.

Aus dem Ligroïnauszug wurde nach Abdestilliren des Ligroïns eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Neigung zum Krystallisiren zeigte; sie wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei im Rückstande ein Harz zurückblieb. Das überdestillirte Oel wurde mit Ligroïn extrahirt, und nach dessen Entfernung wurde eine bräunlichgelbe Flüssigkeit erhalten, welche ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Bei ihrer Destillation wurden die Fractionen 160°—190° und 190°—220° gesammelt, beides gelbe Flüssigkeiten, welche gelbe Dämpfe gaben, einen an Durochinon erinnernden Geruch hatten und bei −20° nicht erstarrten. Nach diesem Verhalten zu urtheilen, ist es wahrscheinlich, dass das zu erwartende Diäthyldimethylchinon eine Flüssigkeit ist, die ich wegen Mangel an Material auch nicht im reinem Zustande erhalten konnte.

Die aus dem Aetherauszuge erhaltene saure Flüssigkeit wurde, um sie von dem begleitenden Harz zu trennen, der Destillation unterworfen und in das Calciumsalz übergeführt. Die aus dem letzteren abgeschiedene Säure siedete bei 198° bis 202°. Die bei −20° nicht erstarrende Fraction 200°—202° wurde der Analyse unterworfen.

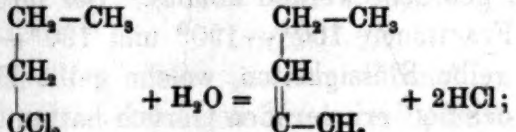
0,1718 Grm. Substanz gaben 0,3960 Grm. CO_2 u. 0,1354 Grm. H_2O.

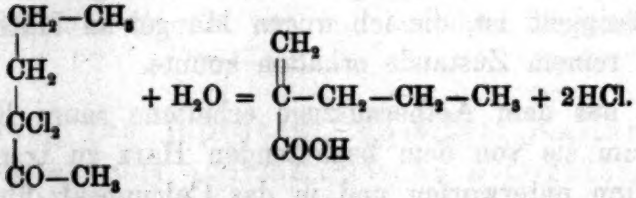
	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	63,15	62,86 %
H	8,77	8,76 „ .

Das durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat erhaltene Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus wässriger Lösung in warzenförmigen Gruppen von Krystallnadeln. Eine Calciumbestimmung gab folgende Resultate.

0,3630 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1850 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,0544 Grm. oder 14,98 % Ca. Die Formel $(C_6H_9O_2)_2Ca$ verlangt 15,03 % Ca.

Nach der Zusammensetzung und Siedetemperatur entspricht die erhaltene Säure der α-Propylakrylsäure von Semenow[1]), welche sich bei Einwirkung von starker Natriumcarbonatlösung auf das Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Aethylcitraconsäure bildet. Aber Angesichts der bei Einwirkung von wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das Dichlormethylpropylketon beobachteten Thatsachen erscheint es wahrscheinlich, dass die erhaltene Säure keine reine α-Propylakrylsäure ist, sondern dass dieselbe eine Beimengung von einer anderen Säure, nämlich α-Methyl-β-Aethylakrylsäure enthält, entsprechend der aus Dichlormethylpropylketon sich bildenden Angelicasäure. Die Bildung beider Säuren kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:





Diese beiden Säuren zu trennen und jede einzeln in reinem Zustande zu erhalten, ist mir noch nicht gelungen.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 25, 308.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Dimethylacetylen.

von

K. Desbout.

Diese Untersuchung ist von K. Desbout auf meine Veranlassung ausgeführt worden. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Methyläthylketon nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren [1]) dargestellt. 57 Grm. Kohlenwasserstoff vom Siedep. 28°—30° wurden in vier Portionen mit unterchloriger Säure in einer ziemlich grossen Flasche bearbeitet, wobei sowohl der Kohlenwasserstoff, als auch die in kleinen Mengen zuzusetzende unterchlorige Säure vorher sorgfältig mittelst Schneewasser abgekühlt wurden. Nach jedem Zusatz von unterchloriger Säure wurde die Flasche stark geschüttelt und 10—20 Minuten lang, bis zur völligen Abkühlung in Schneewasser stehen gelassen. Gegen Ende der Operation, als auf dem Boden der Flasche ein schweres Oel sich zu sammeln anfing, wurde der Zusatz der Säure beschleunigt. Die Reaction wurde unterbrochen, als die Flüssigkeit sich gelblich färbte und ein längere Zeit nicht verschwindender Geruch nach unterchloriger Säure sich zeigte. Der Inhalt der Flasche wurde viermal mit Aether ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit pulverförmigem Chlorcalcium getrocknet und der Aether möglichst vollständig auf dem Wasserbade abdestillirt. Die zurückgebliebene bräunliche Flüssigkeit wurde zuerst unter einem Druck von 23 Mm., dann bei 750 Mm. Druck destillirt. Unter dem verminderten Druck destillirte die Flüssigkeit zwischen 30° und 110°, wobei der grösste Theil bei 36°—38° überging und im Destillationsrückstand eine beträchtliche Menge Harz erhalten wurde. Bei der fractionirten Destillation unter einem Druck von 750 Mm. wurden 67 Grm. einer Substanz, welche bei 113°—114° siedete, und mehrere Fractionen, im Ganzen 66 Grm., welche zwischen 114° und 150° übergingen, erhalten.

Chlorbestimmung der Fraction 113°—114°:

0,1986 Grm. Substanz gaben 0,4031 Grm. AgCl, entsprechend 50,2 % Cl.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Silberspirale wurde erhalten:

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

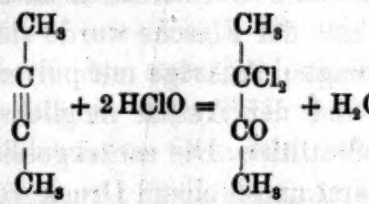
1. 0,2292 Grm. Substanz gaben 0,2903 Grm. CO_2 u. 0,0902 Grm. H_2O.
2. 0,2531 Grm. Substanz gaben 0,3175 Grm. CO_2 u. 0,0998 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6Cl_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	34,05	34,11	34,20 %	—
H	4,26	4,37	4,37 „	—
Cl	50,32	—	—	50,20 %.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Substanz	0,1156 Grm.
Volum der verdrängten Luft	19,4 Ccm.
Temperatur des Bades	11°
Barometerhöhe	740,4 Mm.
Wasserdampfspannung bei 11°	9,8 Mm.
Gefundene Dampfdichte	70,5
Berechnet für $C_4H_6Cl_2O$	70,5.

Die Resultate der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung entsprechen vollkommen der gegebenen Formel; nach Analogie mit den Reactionsprodukten der anderen schon untersuchten Kohlenwasserstoffe muss der neue Körper ein Dichlorketon sein, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Dieses Dichlorketon ist eine gelbliche Flüssigkeit mit einem schwach ätzenden Geruch. Die Bestimmung seines spec. Gew. gab:

Gewicht des Pyknometers	9,4508 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	18,8302 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,9103 „
„ „ „ „ „ „ „ 17°	20,7300 „
Spec. Gew. bei 0°	1,2217
„ „ „ 17°	1,2025
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 17°	0,00112.

Zum Beweise, dass der Körper ein Dichlorketon der oben gegebenen Formel ist, wurde er in das entsprechende Dioxim übergeführt. Zu 10 Grm. desselben wurden 29 Grm. salzsaures Hydroxylamin in 10procent. Lösung und 20 Grm. Natriumcarbonat gesetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden war

schon eine reichliche Krystallabscheidung des Dioxims zu bemerken, nach weiteren 24 Stunden war die Reaction beendet. Die abfiltrirten und abgepressten Krystalle wurden der fractionirten Krystallisation aus einem Gemisch von Aether und Alkohol unterworfen; die Krystalle der verschiedenen Fractionen erwiesen sich aber als identisch und sublimirten beim Erwärmen ohne zu schmelzen bei 215°, was vollkommen den Angaben von Schramm[1]) über das von ihm aus Hydroxylamin und Isonitrosomethylaceton erhaltene Dioxim des Diacetyls entspricht.

Stickstoffbestimmung des Dioxims:

Substanz	0,1680 Grm.
Volum des Stickstoffs	34,2 Ccm.
Barometerhöhe	774 Mm.
Temperatur des Bades	17°
Gefundener Stickstoff	24,12 %
Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$	24,13 %.

Folglich ist das Produkt aus unterchloriger Säure und Dimethylacetylen zweifellos ein Dichlorketon von der oben angegebenen Formel und die Bildung des Diacetyldioxyms ist durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\CO\\|\\CH_3\end{array} + 2\,NH_2OH = \begin{array}{l}CH_3\\|\\C{=}NOH\\|\\C{=}NOH\\|\\CH_3\end{array} + 2HCl + H_2O$$

auszudrücken.

Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α-Dichlormethylacetylketon.

65 Grm. des Dichlorketons wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung etwas über 24 Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler über freiem Feuer erhitzt. Auf 1 Mol. des Ketons wurden 2 Mol. Kaliumcarbonat angewendet. Der Kolbeninhalt röthete sich bald und färbte sich alsdann dunkelbraun, wobei in der Flüssigkeit ein leichtes Sieden bemerkbar war, welches von der Ausscheidung von Kohlensäure herrührte.

[1]) Ber. 16, 180.

Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis die Entwicklung der Kohlensäure aufhörte und die Flüssigkeit stossweise zu sieden begann. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem schwarzen, beinahe festen Harz abfiltrirt und zur Hälfte abdestillirt, um die flüchtigen, neutralen Reactionsprodukte nach Möglichkeit zu entfernen. In der Vorlage hatten sich mehrere Tropfen Oel gesammelt, und im Kolben hatte sich eine beträchtliche Menge Harz abgeschieden, welches abfiltrirt wurde, während das Filtrat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gesättigt und mehrmals mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade wurde der Säurerückstand zunächst unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen, um event. die Möglichkeit einer Isomerisation beim Erhitzen auszuschliessen, falls die gebildete Säure Isocrotonsäure sein sollte. Zuerst ging eine flüssige Säure über, nachher fing das Destillat an im Kühlrohre zu erstarren. Nachdem eine Schmelzpunktbestimmung gezeigt hatte, dass es Methacrylsäure ist, wurde die ganze Menge der rohen Säure mehrere Mal unter gewöhnlichem Druck destillirt. Aus 11 Grm. der rohen Säure wurden 6 Grm. vollkommen reiner Methacrylsäure erhalten, welche unter 757 Mm. Druck bei 162°—163° siedete und bei 15° schmolz. Bei jeder neuen Destillation war eine partielle Polymerisation der Säure bemerkbar, was ebenfalls für Methacrylsäure charakteristisch ist.

Bei der Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd wurde erhalten:

1. 0,1304 Grm. Substanz gaben 0,2670 Grm. CO_2 u. 0,0825 Grm. H_2O.
2. 0,1354 Grm. Substanz gaben 0,2769 Grm. CO_2 u. 0,0859 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,81	55,81	55,76 %
H	6,97	7,02	7,04 „ .

Das durch Sättigen der reinen Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Calciumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2082 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1336 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 18,87% Ca; die Theorie verlangt für $(C_4H_5O_2)_2Ca$ 19,04 % Ca.

Obgleich die erhaltenen analytischen Belege denen für Methacrylsäure entsprechen, wurde zur völligen Gewissheit ein Versuch gemacht, Brom zu addiren und die Methacrylsäure in

die ihr entsprende Dibromisobuttersäure überzuführen. Zu der mit Schneewasser gekühlten Schwefelkohlenstofflösung der Säure wurde tropfenweise eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Im zerstreuten Lichte ist unter diesen Bedingungen beinahe keine Reaction zu bemerken, unter Mitwirkung der directen Sonnenstrahlen geht sie leicht und rasch vor sich, beinahe ganz ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffs wurden die ausgeschiedenen Krystalle in einer Presse zwischen Fliesspapier abgepresst und einige Mal aus trocknem Aether umkrystallisirt. Der auf diese Weise dargestellte Körper, ausserdem im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schmolz bei 47°, während Dibromisobuttersäure nach C. Kolbe[1]) bei 48° schmilzt.

Brombestimmung: 0,5517 Grm. Substanz gaben 0,8422 Grm. AgBr, entsprechend 64,96% Br, während die Formel $C_4H_6Br_2O_2$ 65,04% Br verlangt.

Die angeführten Thatsachen beweisen folglich, dass das Dichlorketon $CH_3—CCl_2—CO—CH_3$ unter Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung unter anderen Produkten Methacrylsäure giebt, deren Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C—CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2HCl.$$

Vor verhältnissmässig kurzer Zeit hat Wladesko[2]) bei Einwirkung von Chlor auf Methyläthylketon einen Körper erhalten und ihm dieselbe Zusammensetzung und Structur zugeschrieben, welche auch dem oben erwähnten aus Dimethylacetylen und unterchloriger Säure dargestellten Dichlorketon zukommt. Die Bildung seines Dichlorketons drückt Wladesko durch die Gleichung aus:

$$\begin{matrix} CH_2—CH_3 \\ | \\ CO—CH_3 \end{matrix} + 2Cl_2 = \begin{matrix} CCl_2—CH_3 \\ | \\ CO—CH_3 \end{matrix} + 2HCl.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 373.
[2]) Bull. soc. chim. [3] 6, 830.

Die Siedetemperatur dieses Körpers ist zu 165°, das spec. Gew. bei 0° zu 1,096 angegeben. Mit Hydroxylamin soll er ein Dioxim bilden, welches bei 215° sublimirt.

Da zwischen den Siedetemperaturen und spec. Gew. beider Körper, welche eine und dieselbe Structur haben sollten, ein zu scharfer Unterschied gefunden wurde, so war es nothwendig, die Arbeit von Wladesko zu wiederholen, insbesondere die Reaction zwischen Hydroxylamin und dem Dichlorketon, da dieselbe einen sicheren Beweis seiner Structur liefern musste.

Dieser Theil der Arbeit ist von K. Desbout ausgeführt worden.

100 Grm. Methyläthylketon vom Siedep. 79°—83° wurden in einem Rundkolben, unter Abkühlung mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz, mit Chlor bis zur völligen Sättigung bearbeitet. Nach Entfernen des gelösten Chlorwasserstoffs durch Kochen mit einem Rückflusskühler wurde die beim Chloriren gebildete wässrige Schicht abgehoben und das Chlorür gewogen. Die erhaltenen 200 Grm. Chlorür wurden unter einem Druck von 300 Mm. destillirt und in die Fractionen

1. 64°—105° . . . . 10 Grm.
2. 105°—140° . . . . 178 „

getheilt. Durch mehrmalige fractionirte Destillation, zuerst unter einem Druck von 300 Mm., später unter gewöhnlichem Druck wurden aus der zweiten Fraction gegen 20 Grm. einer Substanz, welche bei 165° siedete, abgeschieden und auf den Chlorgehalt untersucht, wobei 52,32% Cl gefunden wurden.

Berechnet nach der Formel $C_4H_8Cl_2O$ . . 50,35 % Cl
„ „ „ „ $C_4H_5Cl_3O$ . . 60,68 „ Cl.

Den Gehalt an Chlor noch weiter zu erniedrigen, ist trotz vielfacher Destillationen nicht gelungen. Der aus vielen Bestimmungen gefundene minimale Gehalt an Chlor entspricht einem Dichlormethyläthylketon mit geringer Beimengung von höheren Chlorirungsprodukten.

5 Grm. der Fraction von 165° wurden mit Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur nach V. Meyer und Janny auf mehrere Tage stehen gelassen. Das Reactionsprodukt ist eine schmierige Substanz; beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich Krystalle in höchst geringer Menge

aus, deren Trennung und Reinigung nicht ausgeführt werden konnte.

Auf die Weise giebt das Resultat der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dichlorketon von Wladesko keinen Grund, demselben die oben angeführte Structur zuzuschreiben.

Wenn man die Siedetemperaturen von verschiedenen Mono- und Dichloracetonen mit denjenigen der entsprechenden Methyläthylketonderivate zusammenstellt, kann man für das Dichlorketon von Wladesko mit einiger Wahrscheinlichkeit die symmetrische Structur annehmen:

$CH_3.CO.CH_2Cl$	119°	$CH_3.CHCl.CO.CH_3$	115°
$CH_3.CO.CHCl_2$	120°	$CH_3.CCl_2.CO.CH_3$	114°
$CH_2Cl.CO.CH_2Cl$	172°	$CH_3.CHCl.CO.CH_2Cl$	155°.

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, haben die α-Monochlorketone und die denselben entsprechenden unsymmetrischen α-Dichlorketone annähernd die gleichen Siedetemperaturen, welche ausserdem bedeutend niedriger sind, als die Siedetemperaturen der entsprechenden symmetrischen α-Dichlorketone.

Einwirkung von 10proc. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische Dichloraceton.

Angesichts der Ergebnisse der Untersuchung von synthetischen Dichlorketonen war es zu erwarten, dass die Bildung von ungesättigten Fettsäuren, als das Resultat einer isomeren Umwandlung der Moleküle des ursprünglichen Dichlorketons in Gegenwart von wässriger Kaliumcarbonatlösung, eine allgemeine Reaction aller Dichlorketone ist, welche beide Chloratome an einem mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, und eine diesbezügliche Untersuchung des unsymmetrischen Dichloracetons konnte einerseits diese Voraussetzung bestätigen, andererseits musste sie auch neuen Beweis für die angeführte Structur der oben beschriebenen Dichlorketone liefern.

Das nach Fittig[1]) durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton dargestellte Dichloraceton siedete bei 120°—121°, und wurde in derselben Weise, wie die anderen Dichlorketone, mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung bearbeitet, der Rückstand

[1]) Ann. Chem. **110**, 40.

mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der dabei ausgeschiedene braune, amorphe Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mehrere Mal mit Aether extrahirt. Die nach Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene braune, saure Flüssigkeit mit einem an Essigsäure erinnernden Geruch wurde mit einem Thermometer destillirt. Die erste, bis 125° siedende Fraction enthielt ausser Säure etwas Aether und eine bedeutende Menge Wasser; die letzten Antheile der zweiten Fraction 125°—145° erstarrten in der mit Schneewasser gekühlten Vorlage. Die erste Fraction wurde mit Wasser verdünnt und kochend mit Bleioxyd übersättigt. Die von überschüssigem Bleioxyd abfiltrirte Lösung wurde mit Kohlensäure zur Zersetzung der basischen Salze bearbeitet, das ausgeschiedene kohlensaure Blei abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten der Lösung bildete sich eine filzartige Masse von nadelförmigen Krystallen, welche für acrylsaures Blei als charakteristisch gelten. Eine Bleibestimmung gab folgende Resultate:

0,2386 Grm. des bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2075 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 59,40% Pb; die Formel $(C_3H_3O_2)_2Pb$ verlangt 59,30% Pb.

Die Fraction 125°—145° wurde mit Aether verdünnt und mit Brom unter Abkühlung mittelst Schneewasser in directem Sonnenlichte bearbeitet; das Brom wurde dabei tropfenweise, nach Verschwinden der Färbung von den früheren Tropfen, zugesetzt. Nach Entfernen des Aethers wurde das krystallinische Reactionsprodukt aus Ligroïn umkrystallisirt und in rothen, glänzenden Rhomboëdern erhalten; letztere wurden zerrieben und schmolzen nach 24stündigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure bei 51°. Der erste Schmelzversuch gab die Temperatur 52°—61°, während zum zweiten Mal dieselbe Substanz genau bei 51° schmolz. Bekanntlich krystallisirt die α-β-Dibrompropionsäure in zwei Modificationen und nach Linnemann[1]) geht die höher, bei 64°, schmelzende Modification beim Erwärmen leicht in die zweite, bei 51° schmelzende, über.

Analyse:

0,4439 Grm. Substanz gaben 0,7190 Grm. AgBr, entspr. 68,94% Br.

---

[1]) Ber. 8, 1099.

0,3508 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und Silberspirale verbrannt, gaben 0,2007 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_3H_4Br_2O_2$:	Gefunden:
C	15,51	15,60 %
H	1,72	1,75 „
Br	68,96	68,94 „.

Die Zusammensetzung des Bleisalzes und die Reaction mit Brom beweisen, dass unter Einfluss von 10 procent. Kaliumcarbonatlösung sich aus dem unsymmetrischen Dichloraceton Acrylsäure bildet, was durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2HCl.$$

Die Bildung von ungesättigten Fettsäuren unter Einwirkung von 10procent. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf α-Dichlorketone (1,1-Dichlor-2-Ketone und 3,3-Dichlor-2-Ketone) kann auf Grund der mitgetheilten Untersuchungen als eine allgemeine Reaction angesehen und in allgemeiner Form durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

Für 1,1-Dichlor-2-Ketone:

$$\begin{matrix} R' \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} R'' \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl.$$

Für 3,3-Dichlor-2-Ketone:

$$\begin{matrix} R' \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} R'' \\ \| \\ C—CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} \text{ oder: } \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C—R' \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2HCl.$$

Nach der ersten Gleichung erfolgt die Bildung von β-substituirten, nach den beiden anderen von α-β- und α-substituirten Acrylsäuren. Die chemischen Vorgänge nach allen diesen Gleichungen gehören zu der Zahl von anormalen Reactionen, welche unter dem Namen von molekularen Umwandlungen oder Isomerisationen bekannt sind und in diesem Falle sich durch eine andere Vertheilung der Kohlenstoffbindungen im Endprodukte, als in den Ausgangsprodukten, oder mit anderen Worten, durch eine Aenderung des Kohlenstoffskeletts kennzeichnen.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylpropylacetylen;

von

Al. Faworsky und K. Desbout.

Die oben angegebenen Gleichungen beziehen sich auf Dichlorketone mit der Gruppe $CO—CCl_2$, deren Carbonyl unmittelbar mit einer Methylgruppe verbunden ist; da die Fähigkeit der letzteren zu Umlagerungen ohnehin genügend bekannt ist, war es von Interesse zu untersuchen, ob auch solche Dichlorketone mit der Gruppe $CO—CCl_2$, deren Carbonyl nicht mit einer Methylgruppe, sondern mit einem anderen Alkylradical, aus mehreren Kohlenstoffatomen, verbunden ist, ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett bilden können. Zur Entscheidung dieser Frage untersuchte ich, in Gemeinschaft mit K. Desbout, die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylpropylacetylen und das Verhalten des entstehenden Dichloräthylbutylketons gegen Alkalicarbonat.

Aethylpropylacetylen wurde aus Dipropylketon vom Siedepunkt 141°—143° dargestellt. 200 Grm. des letzteren wurden mit Phosphorpentachlorid bearbeitet und die erhaltenen 260 Grm. des bei 135°—165° siedenden Chlorürs in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali auf 170°—180° erhitzt. Der auf diese Weise dargestellte Kohlenwasserstoff (67 Grm.) siedete bei 103°—107°; Béhal giebt für denselben die Siedetemperatur 105°—106° an. Der Kohlenwasserstoff wurde mit unterchloriger Säure, wie oben beschrieben, behandelt, das ölige Reactionsprodukt mittelst Scheidetrichter getrennt, die wässrige Flüssigkeit mit Aether extrahirt, der Rückstand nach Entfernen des Aethers mit dem Oel vereinigt und das Produkt mehrere Mal unter einem Druck von 15 Mm. fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	bis 62°	6	Grm.
2.	62°—65°	17	„
3.	65°—70°	11	„
4.	70°—80°	12	„
5.	80°—88°	7	„
6.	88°—96°	12	„.

Die erste Fraction hatte einen starken Geruch nach dem Kohlenwasserstoff. Das Dichlorketon wurde in der Fraction 62°—65° vermuthet, die Analyse zeigte aber, dass dieselbe etwas zu wenig Chlor enthält, weshalb sie zur Trennung von der möglichen Beimengung des Kohlenwasserstoffs noch ein Mal bei einem Druck von 762 Mm. destillirt wurde und dabei ergaben sich:

165°—174°	10 Grm.
174°—178°	4 „

Analyse der Fraction 174°—178°:

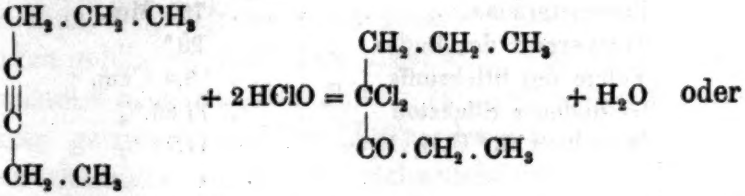
1. 0,3887 Grm. Substanz gaben 0,6150 Grm. AgCl, entsprechend 39,11 % Cl.
2. 0,1749 Grm. Substanz gaben 0,1050 Grm. H_2O u. 0,2968 Grm. CO_2.
3. 0,1486 Grm. Substanz gabeu 0,0887 Grm. H_2O u. 0,2516 Grm. CO_2.

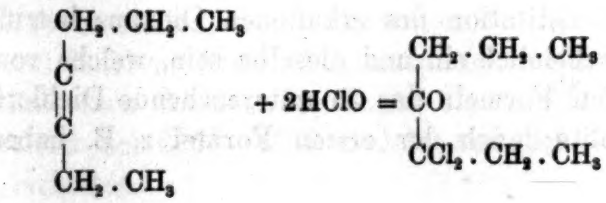
	Berechnet für $C_7H_{12}Cl_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	45,90	—	46,25	46,16 %
H	6,55	—	6,66	6,63 „
Cl	38,80	39,11 %	—	— .

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer mit dem Manometer von D. Konowalow wurde erhalten:

Substanz	0,0360 Grm.
Barometerhöhe	768 Mm.
Temperatur des Bades	20°
Volum der verdrängten Luft . .	4,65 Ccm.
Gefundene Dampfdichte	91,5
Berechnet für $C_7H_{12}Cl_2O$	91,5.

Wenn man die Structur der früher erhaltenen und untersuchten Dichlorketone berücksichtigt und ausserdem zugiebt, dass die Anlagerung von Elementen der unterchlorigen Säure zu Aethylpropylacetylen in zwei Richtungen erfolgen kann, lässt sich die Bildung des Dichlorketons durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:





Geruch und Farbe des neuen Körpers sind denen der früher erhaltenen Dichlorketone ähnlich. Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 0°	1,9981 Grm.
„ der Substanz „ „ „ 0°	2,2321 „
„ „ „ „ „ „ 21°	2,1887 „
Spec. Gew. bei 0°	1,1176
„ „ „ 21°	1,0953
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 21°	0,00106.

Um das Vorhandensein der Gruppe $CO—CCl_2$ in dem Dichlorketon zu beweisen, wurde es nach V. Meyer und Janny, wie auch die vorhergehenden Dichlorketone, in das entsprechende Dioxim übergeführt, wobei es sich erwies, dass eine wässrige Hydroxylaminlösung auf die Ketone mit höherem Molekulargewicht immer schwerer einwirkt. Bei dem Keton aus Methylpropylacetylen geht die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, noch vor sich; bei dem Keton aus Aethylpropylacetylen ist auch nach wochenlangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction bemerkbar und tritt nur bei Erwärmen auf dem Wasserbade ein, wobei sich Krystalle ausscheiden, aber zugleich auch harzige, braune Produkte sich bilden. Infolge dessen wurde nach 20-stündigem Erwärmen die Reaction unterbrochen, die Krystalle abfiltrirt, abgepresst und mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande stellt das Dioxim farblose Krystallschuppen vor, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 129°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Substanz	0,0607 Grm.
Barometerhöhe	765 Mm.
Temperatur des Bades	20°
Volum des Stickstoffs	9,4 Ccm.
Gefundener Stickstoff	17,83 %
Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$	17,72 %

Was die Constitution des erhaltenen Dioxims betrifft, so muss sie augenscheinlich ein und dieselbe sein, welche von den oben angeführten Formeln das zu untersuchende Dichlorketon auch haben sollte; nach der ersten Formel z. B. haben wir die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2NH_2OH = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2HCl + H_2O.$$

Da die der Untersuchung zu Grunde gelegte Frage darin bestand, ob Dichlorketone mit der Gruppe $CO—CCl_2$, deren Carbonyl nicht mit einer Methylgruppe, sondern mit einem Alkyl von längerer Kette verbunden ist, im Stande sind, ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett unter Einfluss von Alkalicarbonat zu bilden oder nicht, war die Ermittlung der Constitution des Dichlorketons, welches als Ausgangsmaterial dienen sollte, nicht von besonderer Wichtigkeit, und es war vollkommen genügend zu wissen, dass seine Structur durch eine von den beiden oben angeführten Formeln ausgedrückt werden muss.

Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α-Dichloräthylbutylketon;

von

Al. Faworsky und K. Desbout.

Da von der Fraction des reinen Dichlorketons 174°—178° zu wenig vorhanden war, wurden 25 Grm. einer Fraction, welche zwischen 165° und 178° (unter gewöhnlichem Druck) siedete, in Arbeit genommen und mit 2 Mol. Kaliumcarbonat in 10procent. Lösung auf 1 Mol. Substanz mit Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction verläuft hier bedeutend langsamer, als bei den früheren Ketonen; auch die Harzbildung ist viel geringer. Nach Verlauf von 48 Stunden wurde die Reaction unterbrochen, obgleich noch ein grosser Theil des Ketons unangegriffen geblieben war. Die alkalische, wässrige Flüssigkeit wurde mittelst eines feuchten Filters vom Oel und den harzigen Produkten getrennt, auf die Hälfte des Volums abgedampft, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach Entfernen des Aethers wurde der Rückstand mehrere Mal bei Atmosphärendruck destillirt, und schliesslich etwa 2 Grm. der Säure, als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 215°—218° siedete und bei −20° nicht erstarrte, erhalten.

Ein Theil der Säure wurde mit Calciumcarbonat gesättigt, und das erhaltene Salz der Analyse unterworfen.

0,0598 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0280 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 13,71 % Cl.

Bei der Verbrennung des bei 100° getrockneten Salzes nach Kopffer wurde erhalten:

1. 0,0720 Grm. Substanz gaben 0,1514 Grm. CO_2 u. 0,0480 Grm. H_2O.
2. 0,1025 Grm. Substanz gaben 0,2149 Grm. CO_2 u. 0,0690 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	57,14	57,34	57,17 %	—
H	7,50	7,40	7,47 „	—
Ca	13,60	—	—	13,71 %.

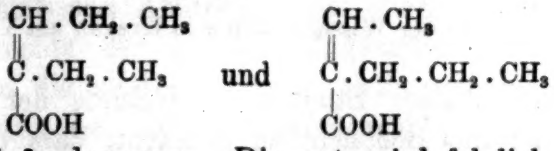
Aus diesen analytischen Belegen ist zu ersehen, dass die erhaltene Säure eine ungesättigte Fettsäure der Formel $C_7H_{12}O_2$, d. h. ein Homologes der Acrylsäure sein muss. Ausserdem kann man auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung des Dichlorketons aus Methyläthylacetylen annehmen, dass die Säure nicht homogen ist und aus einem Gemisch von zwei isomeren Säuren besteht.

Um einen weiteren Beweis zu liefern, dass die Säure eine ungesättigte ist, wurde sie mit Brom bearbeitet. 1,2 Grm. der Säure wurden mit 10 Volum trocknen Aethers verdünnt, und unter Abkühlung mit Schneewasser 1,6 Grm. trocknes Brom zugegeben. Nach einstündigem Stehen im Sonnenlichte wurde die schwach durch Brom gefärbte Flüssigkeit in eine Krystallisationsschale zur freien Verdunstung des Aethers umgegossen, wobei eine geringe Ausscheidung von Bromwasserstoff bemerkbar war. Der erhaltene, schwach bräunliche Rückstand wurde über Schwefelsäure in einem Exsiccator mit Luftverdünnung aufgestellt. Nach mehreren Wochen wurde in der resultirenden dicken, syrupartigen Flüssigkeit der Bromgehalt bestimmt.

0,5415 Grm. Substanz gaben 0,7114 Grm. AgBr, entsprechend 55,90 % Br, während die Formel $C_7H_{12}Br_2O_2$ 55,55 % Br verlangt.

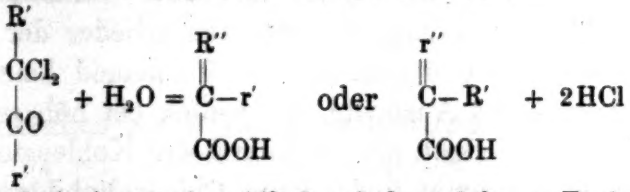
Folglich ist die aus α-Dichloräthylbutylketon und Kaliumcarbonat erhaltene Säure in der That ein Homologes der Acrylsäure, dessen Constitution auf Grund folgender Betrachtungen abgeleitet werden kann. Das Dichloräthylbutylketon kann je nach der Anlagerung von unterchloriger Säure zwei verschiedene Structuren haben. Aber, mag es nach der einen oder der anderen von den oben gegebenen Formeln zusammengesetzt

sein, es muss die Bildung einer ungesättigten Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen von einer Aenderung des Kohlenstoffskeletts begleitet sein, und nach Analogie mit den früher untersuchten Dichlorketonen ist es wahrscheinlich, dass das Produkt ein Gemenge zweier isomerer Säuren ist, deren Structur durch die Formeln



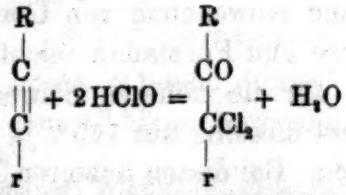
ausgedrückt werden muss. Die erste wird folglich α-β-Diäthylacrylsäure, die zweite α-Propyl-β-methylacrylsäure sein.

Auf diese Weise können Dichlorketone mit der Gruppe $CO-CCl_2$ und einem Alkylradical, jedoch einem anderen, als Methyl, am Carbonylkohlenstoffatom ebenfalls mit Alkalicarbonat ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett bilden, und die oben gegebene allgemeine Gleichung kann durch eine andere, noch allgemeinere, ersetzt werden:



wo R′ und r′ einatomige Alkyle sind, welche z. B. im Dichlorketon aus Dimethylacetylen gleich sind und bei dem unsymmetrischen Dichloraceton und den ihm entsprechenden 1,1-Dichlor-2-ketonen eins von ihnen durch Wasserstoff ersetzt ist. R″ und r″ sind die bei der Reaction sich bildenden zweiwerthigen Radicale.

Was nun die Anlagerung der unterchlorigen Säure an bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe betrifft, so kann dieselbe auf Grund aller bis jetzt bekannten Thatsachen durch die allgemeine Gleichung:



ausgedrückt werden. Als Endprodukte erscheinen unsymmetrische α-Dichlorketone.

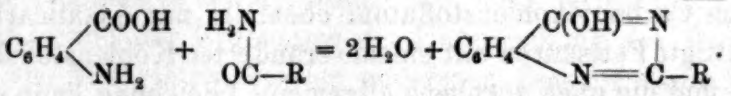
Synthesen von Chinazolinverbindungen;

von

St. von Niementowski.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 5. März 1894.)

Gelegentlich meiner Studien im Gebiete der Chinolinsynthesen wurde die Beobachtung gemacht, dass durch Einwirkung von Säureamiden der Fettreihe auf Anthranilsäure, resp. ihre Homologen die Abkömmlinge des δ-Oxychinolins entstehen, nach folgender Gleichung:



Besonders leicht und mit guter Ausbeute verlaufen diese Reactionen bei Anwendung der niederen Glieder der aliphatischen Amide, liefern demnach beim Formamid beinahe die theoretisch berechnete Ausbeute, die jedoch bei höheren Gliedern in dem Maasse sinkt, als die Anzahl der Kohlenstoffatome ansteigt. Beim Benzamid findet keine Chinazolinbildung statt. Die bekannte Trägheit grösserer Atomcomplexe im Gegensatze zur besonderen Reactionsfähigkeit der Ameisensäure und ihrer Derivate dürfte die hauptsächlichste Ursache dieser Erscheinungen abgeben. Analog wäre auch zu erklären die Thatsache, dass die Anthranilsäure mit bestimmten Säureamiden leichter und bei niederer Temperatur Condensationsprodukte bildet, als m-Homoanthranilsäure.

Nach meiner Reaction entstehen δ-Oxychinazolin und seine Homologen beim Zusammenschmelzen entsprechender Säuren mit Säureamiden, ohne Anwendung von Condensationsmitteln. Für die Anthranilsäure und Formamid reicht eine Temperatur von ca. 120° aus — für die höheren Säureamide und m-Homoanthranilsäure muss dieselbe auf 145°, ja sogar auf 160°—175° gesteigert werden. Bei diesen letzteren Temperaturgraden erleiden die Anthranilsäuren theilweise Zersetzung in Kohlensäure und aromatische Base, Anilin, resp. m-Toluidin, welche

ihrerseits unter dem Einfluss der Säureamide nach bekannten Gleichungen

$$C_6H_5 . NH_2 + C_nH_{2n+1} . CONH_2 = NH_3 + C_6H_5 . NH . CO . C_nH_{2n+1}$$

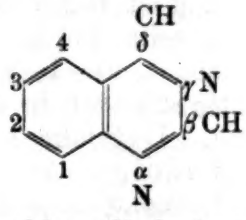
$$(1) . CH_3 . C_6H_4 (3) NH_2 + C_nH_{2n+1} CONH_2 = NH_3 +$$

$$(1) CH_3 . C_6H_4 (3) NH . CO . C_nH_{2n+1}$$

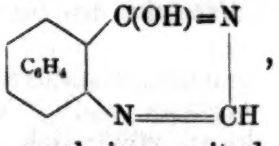
in Ammoniak und Acidyloderivate übergehen.

Angesichts der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, die bei diesen Synthesen zu verwenden sind, erachte ich besonders bei den vom Formamid und Acetamid derivirenden Oxychinazolinen, die durch gute Ausbeuten ausgezeichnet sind, die Methode als glatteste und einfachste von allen bisher bekannten.[1])

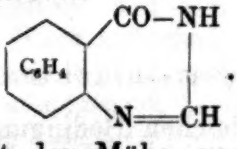
Die in Folgendem beschriebenen Derivate wurden benannt auf Grund des Chinazolinschemas:



und willkürlich als δ-Oxychinazolinderivate aufgefasst:



Formen, die tautomer erscheinen mit denjenigen vom Typus des δ-Ketodihydrochinazolins



Ich halte es nicht der Mühe werth, näher auf die Berechtigung beider Auffassungsweisen einzugehen.

δ-Oxychinazolin.

Schnell und leicht entsteht diese Verbindung beim Zusammenschmelzen von 13 Grm. Anthranilsäure mit 7—8 Grm.

[1]) Man vergleiche: A. Weddige, dies. Journ. [2] **31**, 125, **36**, 143. — Aug. Bischler u. D. Barad, Ber. **25**, 3080. — Aug. Bischler u. Ed. Burkart, das. **26**, 1349.

Formamid. Obwohl die Reaction beinahe momentan verläuft, ist es doch angezeigt, das Kölbchen etwa 3 Stunden lang auf einer Temperatur von 120°—130° zu erhalten. In der Zeit erstarrt gewöhnlich das Reactionsgemisch zur harten, krystallinischen Masse, die nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol und Benzol die chemisch reine Materie als schneeweisse Nadeln vom Schmelzp. 212° ergeben.

1. 0,2315 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5595 Grm. Kohlensäure und 0,1005 Grm. Wasser.

2. 0,1223 Grm. gaben 21,3 Ccm. Stickstoff bei 734 Mm. Barometerstand und 15°, entsprechend 0,024796 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	96	65,75	65,91 %	—
H_6	6	4,11	4,82 „	—
N_2	28	19,18	—	19,68 %
O	16	10,96 %	—	—
	146	100,00 %		

Dieselbe Verbindung ist von verschiedenen Chemikern auf anderen Wegen dargestellt worden. Als ihr Entdecker ist P. Griess zu bezeichnen[1]), der beim Studium der Einwirkung von Cyangas auf Anthranilsäure in δ-Oxychinazolin überführbare Produkte erhielt. Ungefähr in derselben Zeit gedenkt der Verbindung A. Weddige[2]) in einer kurzen Notiz „Ueber einige Derivate des Orthoamidobenzamids." Schliesslich vor Jahresfrist beschrieben die Verbindung Bischler und Burkart[3]) als pyrogenes Produkt des formylanthranilsauren Ammoniums.

Verschiedene Schmelztemperaturen sind für den Körper angegeben worden: Griess 214°, Weddige 209°—210°, Bischler und Burkart 209°; ich beobachtete 212° und halte trotz der geringen Unterschiede die sämmtlichen Substanzen für identisch.

δ-Oxy-m-toluchinazolin.

Unter ungefähr gleichen Bedingungen, als diejenigen für die vorhergehende Verbindung beschriebenen, wurde aus m-Homoanthranilsäure und Formamid das δ-Oxy-m-toluchinazolin erhalten.

Zur Analyse wurde es aus 95procent. Alkohol umkrystallisirt.

0,2308 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5707 Grm. Kohlensäure und 0,1137 Grm. Wasser.

---

[1]) P. Griess, Ber. 18, 2419.
[2]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 31, 125.
[3]) Aug. Bischler u. Ed. Burkart, Ber. 26, 1349.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:		Gefunden:
C_9	108	67,50	67,43 %
H_8	8	5,00	5,43 „
N_2	28	17,50 %	—
O	16	10,00 „	—
	160	100,00 %.	

Denselben Körper habe ich vor einigen Jahren aus o-Amido-p-Toluylamid und Ameisensäure dargestellt.[1]) Meine damaligen Angaben habe ich dahin zu ergänzen, dass er in Alkohol löslich ist und sich daraus in derben Kryställchen oder langen Nadeln vom Schmelzp. 238° ausscheidet.

β-Methyl-δ-oxychinazolin.

Nachdem an dieser Substanz meine ersten Versuche der Synthese der δ-Oxychinazoline angestellt worden waren, habe ich die Condensation der Anthranilsäure mit Acetamid unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde gefunden, dass als günstigste Reactionsbedingungen directes Erhitzen gleicher Moleküle der Componenten auf 135° bis schliesslich 155° während ca. 6—8 Stunden zu betrachten sind. Die Ausbeute an reinem β-Methyl-δ-oxychinazolin betrug dann bis 50 % der angewandten Anthranilsäure. Bedeutend schlechter wurde das Resultat in denjenigen Fällen, wo in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde, z. B. aus 13 Grm. Anthranilsäure und 8 Grm. Acetamid wurden nach fünfstündigem Erhitzen auf 160° bloss 3 Grm. reinen β-Methyl-δ-oxychinazolins neben grösseren Mengen des Acetanilids isolirt, ein Resultat, welches unter den angegebenen Bedingungen durch den leichteren Zerfall der Anthranilsäure in CO_2 und Anilin zu erklären ist.

Meine aus Weingeist umkrystallisirte Substanz besass sämmtliche von A. Weddige[2]) für β-Methyl-δ-Oxychinazolin angegebenen Eigenschaften, und ergab auch bei der Analyse richtige Zahl für den Stickstoffgehalt.

0,1122 Grm. lufttrockner Substanz gaben 17,7 Ccm. N bei 741 Mm. Barometerstand und 13°, entsprechend 0,020372 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
N	17,50	18,15 %.

β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin

wurde erhalten durch vierstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der m-Homoanthranilsäure und Acetamid auf ca. 180°. Nach dem Erkalten wurde m-Acettoluid aus der erstarrten Masse durch kalten Aether extrahirt, und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die in mattweissen Nadeln

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 11. [2]) Das. **31**, 125; **36**, 143.

oder gelblich gefärbten, derben Krystallen sich ausscheidende Substanz schmolz bei 255° und wurde identisch befunden mit dem von mir aus o-Amido-p-Toluylamid und Essigsäureanhydrid erhaltenen β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin.[1])

0,2039 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5130 Grm. Kohlensäure und 0,1066 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	68,96	68,62 %
H	5,74	5,83 „.

β-Aethyl-δ-Oxychinazolin.

Nach fünfstündigem Erhitzen von 12 Grm. Anthranilsäure mit 8 Grm. Propionamid auf 140°—160° erhaltene Schmelze wurde dreimal aus Weingeist und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt und analysirt.

1. 0,1999 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5083 Grm. Kohlensäure und 0,1170 Grm. Wasser.

2. 0,1092 Grm. derselben Substanz gaben 15,6 Ccm. N bei 734 Mm. Barometerstand und 13,5°, entsprechend 0,017752 Grm. N.

		Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	68,96	69,35 %	—
H_{10}	10	5,74	6,48 „	—
N_2	28	16,10	—	16,25 %
O	16	9,20 %	—	—
	174	100,00 %.		

β-Aethyl-δ-oxychinazolin schmilzt bei 225°.

Der neue Körper ist ziemlich leicht löslich in sämmtlichen organischen Solventien und in Wasser — besonders bei der Siedehitze — und krystallisirt beim Erkalten der Lösungen in sehr feinen, schneeweissen Nadeln. Er ist sowohl in Mineralsäuren wie in Alkalien löslich. In den ersten weingeistigen Mutterlaugen dieser Substanz wurden bedeutende Mengen des bei 105° schmelzenden Propionanilids aufgefunden.

β-Aethyl-δ-oxy-m-toluchinazolin

wurde bei Anwendung fast derselben Gewichtsverhältnisse, wie für die vorhergehende Verbindung angegeben, aus m-Homoanthranilsäure und Propionamid bei 160°—170°, nach paarmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol in Form blassgelber Nadeln vom Schmelzp. 240° erhalten.

1. 0,2307 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5924 Grm. Kohlensäure und 0,1346 Grm. Wasser.

2. 0,1346 Grm. gaben 17,7 Ccm. N bei 740 Mm. Barometerstand und 12°, entsprechend 0,0204505 Grm. N.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 13.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_{11}	132	70,21	70,03 %	—
H_{12}	12	6,38	6,48 „	—
N_2	28	14,90	—	15,19 %
O	16	8,51 %	—	—
	188	100,00 %.		

In organischen Solventien ist das β-Aethyl-δ-oxy-m-toluchinazolin leicht löslich, nur von Aether wird es weniger aufgenommen. Löslich in Säuren und Alkalien.

Propion-m-toluid.

Die weingeistige Mutterlauge der ersten Krystallisation des β-Aethyl-δ-oxy-m-toluchinazolins lieferte nach gehörigem Einengen eine Ausscheidung von Nadeln, die zweckmässig aus Aether oder stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurden, und deren Menge gewöhnlich höher ausfiel als diejenige der Chinazolinverbindung. Die Analysen erwiesen, dass der Körper das noch unbekannte Propion-m-toluid darstellt.

1. 0,19705 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5314 Grm. Kohlensäure und 0,14025 Grm. Wasser.

2. 0,1166 Grm. gaben 9,6 Ccm. N bei 731 Mm. Barometerstand und 18,5°, entsprechend 0,0106272 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$:		Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	73,62	73,55 %	—
H_{13}	13	7,97	7,91 „	—
N	14	8,59	—	9,11 %
O	16	9,82 %	—	—
	163	100,00 %.		

Das Propion-m-toluid bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 81°. Es ist in sämmtlichen organischen Lösungsmitteln, Aether und Ligroïn inbegriffen, sehr leicht löslich. In siedendem Wasser schwer löslich. In Säuren und Alkalien unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich.

β-Isopropyl-δ-Oxychinazolin.

Aus 8 Grm. Anthranilsäure und 6 Grm Isobutyramid wurde durch Erhitzen auf 150° und schliesslich 200° ein Produkt erhalten, welches nach Umkrystallisiren aus Weingeist, zuletzt aus Benzol folgende Zahlen ergab.

1. 0,2296 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5912 Grm. Kohlensäure und 0,1447 Grm. Wasser.

2. 0,1776 Grm. gaben 22,7 Ccm. N bei 740 Mm. Barometerstand und 11°, entsprechend 0,0263456 Grm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_{11}	132	70,21	70,22 %	—
H_{12}	12	6,38	7,00 „	—
N_2	28	14,90	—	14,83 %
O	16	8,51 %	—	—
	188	100,00 %.		

β-Isopropyl-δ-oxychinazolin krystallisirt in schneeweissen, glänzenden Nadeln, die nach dem Austrocknen Seidenglanz zeigen und bei 224° schmelzen.

In Benzol, Alkohol bei Siedetemperaturen leicht löslich; dagegen sehr schwer löslich in Aether und Wasser.

Löslich in Alkalien und Säuren.

Neben diesem Körper entstand bei der Condensation, und zwar als Hauptprodukt, das leichter lösliche Isobutyranilid. Schmelzp. 104°.

β-Isopropyl-δ-oxy-m-toluchinazolin.

Ungefähr dieselben Condensationsverhältnisse wie bei der vorhergehenden Verbindung führten bei der m-Homoanthranilsäure und Isobutyramid zum entsprechenden m-Toluchinazolinderivat. Der neue Körper, der hier nur in einer Ausbeute von wenigen Procenten der theoretisch berechneten entstand, wurde von dem als Hauptprodukt auftretenden Isobutyrtoluid auf Grund der geringeren Löslichkeit durch Aether geschieden.

0,0985 Grm. lufttrockner Substanz gaben 12 Ccm. N bei 743 Mm. Barometerstand und 9°, entsprechend 0,014136 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	13,86	14,31 %.

Das β-Isopropyl-δ-oxy-m-toluchinazolin krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in schneeweissen Nadeln. Schmilzt bei 228°. Ist löslich in organischen Solventien, Säuren und Alkalien.

Isobutyr-m-toluid.

Die ätherischen Filtrate des m-Toluchinazolinderivates hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers ein Oel, welches unter Wasser krystallinisch erstarrte. Es wurde von öligen Antheilen auf porösem Porzellan geschieden und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

1. 0,2201 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,6004 Grm. Kohlensäure und 0,1711 Grm. Wasser.

2. 0,1409 Grm. gaben 10 Ccm. N bei 734 Mm. Barometerstand und 8°, entsprechend 0,01665 Grm. N.

		Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$:	Gefunden: 1.	2.
C_{11}	132	74,57	74,39 %	—
H_{15}	15	8,47	8,63 „	—
N	14	7,91	—	8,28 %
O	16	9,04 %	—	—
	177	99,99 %.		

Das Isobutyr-m-toluid krystallisirt in centimeterlangen, weissen Spiessen, die bei ca. 80° erweichen und bei 85° schmelzen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht; unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem Oel, welches erst in bedeutendem Ueberschusse löslich ist. Aus diesem Grunde

konnte die neue Substanz nur aus verdünntem Alkohol mit Erfolg krystallisirt werden. Sie ist von indifferentem chemischen Charakter.

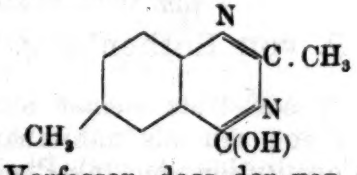
Zum Schlusse wiederhole ich noch das in der Einleitung Erwähnte, dass nämlich durch aromatische Reste substituirte δ-Oxychinazoline, wenigstens vom Benzamid derivirende, nicht dargestellt werden konnten.

Lemberg, Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule.

Nachtrag.

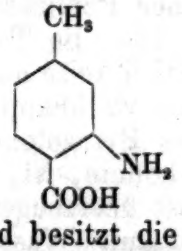
In dem mir soeben zugehendem Hefte der Ber. 28, 723 findet sich eine Arbeit von A. Bischler und H. P. Muntendam, in welcher einige vom P. J. Meyer'schen p-Methylisatin derivirende Miazinderivate beschrieben werden.

Unter der Aufschrift (S. 730): p-Tolu-β-methyl-α-oxymiazin und neben der Constitutionsformel

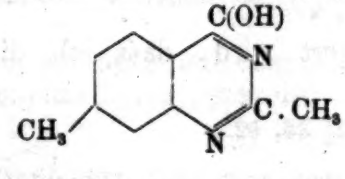


sagen die Herren Verfasser, dass der von mir[1]) aus o-Amido-p-Toluylamid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Körper auch aus dem p-Tolu-β-methylmiazin durch Oxydation mit Chromsäure erhalten werden kann.

Es liegt hier seitens der genannten Herren ein Irrthum vor: der von mir a. a. O. beschriebene und auch in dieser Abhandlung erwähnte Körper kann auf die von mir zuerst dargestellte m-Homoanthranilsäure, Schmelzp. 177°,

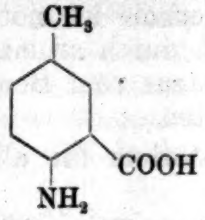


zurückgeführt werden, und besitzt die Constitutionsformel



[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 13.

ist demnach unmöglich mit einem Phenoxymiazin zu identificiren, welches als ein Derivat der isomeren von Panaotović dargestellten[1]) p-Homoanthranilsäure, Schmelzp. 172°,



von der Eingangs angeführten Formel, aufgefasst werden muss.

Lemberg, am 7. Mai 1895.

Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese.

Herrn F. Stolz zur Antwort;

von

R. von Rothenburg.

Herr F. Stolz[2]) hält trotz meiner letzten Ausführungen noch immer an der von mir als unhaltbar erwiesenen Auffassung über die Constitution der (n)-Phenylpyrazolone vom Schmelzp. 154° und 118° fest. Unter ausdrücklicher Bezugnahme auf meine früheren Ausführungen[3]), die ich in allen Punkten vollinhaltlich aufrecht erhalte, erübrigt sich nur Weniges zu bemerken. Von den nunmehr gegen mich vorgebrachten persönlichen Bemerkungen kann natürlich keine Notiz genommen werden, da dieselben zur Beurtheilung der Sachlage gleichgültig sind.

Einige Stellen meiner Publicationen, besonders die theoretischen Ausführungen über die Tautomerieformen der Pyrazolone sind anscheinend theilweise missverstanden; ich bedaure, dieselben vielleicht etwas zu knapp gefasst zu haben. Dass ich bei der Synthese des Pyrazolons selbst aus Propiolester[4]) dasselbe nicht isoliren konnte, ist, wie ich constatiren muss und wie sich Jeder selbst überzeugen kann, unrichtig; die betreffende Stelle lautet: „mit Wasserdämpfen geht . . . das Pyrazolon . . . über.“

Woraus gefolgert wird, dass ich die beiden isomeren

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 62.
[2]) Ber. **28**, 623.
[3]) Das. **27**, 946, 1099, 1265; dies. Journ. [2] **51**, 159, 522.
[4]) Ber. **26**, 1722.

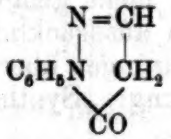
Phenylmethylisopyrazolone nicht in Händen gehabt, ist unverständlich; vielleicht daraus, dass dieselben nicht im Handel sind?

Die jetzt angegebenen Unterschiede zwischen Antipyrinen und Pseudoantipyrinen sind gar nicht von Stolz, sondern von Lederer[1]) und Krauth[2]) gefunden, fehlen auch in den Höchster Patentschriften; es war auch nicht meine Pflicht, deren ungenügende Angaben zu complettiren. Die Verwendung dieser Reactionen zur Bestimmung der Constitution des im D.R.P. Nr. 64444 beschriebenen Pyrazolonderivates ist Stolz jedenfalls misslungen. Die für das aus Formylessigester entstehende Produkt aufgestellte Pyrazolonderivatformel ist schon deshalb zum mindestens unwahrscheinlich, da die Bildung dieses Formylessigesterderivates ja unter Abspaltung von Phenylhydrazin bei Versuchsbedingungen verlaufen soll, unter denen das Acetessigesterderivat des (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolons durch Phenylhydrazin in seine Muttersubstanz übergeht. Auch differirt die nun gegebene Beschreibung (z. B. Schmelzpunkt) so erheblich von den Angaben des D.R.P. Nr. 55117, dass es sich offenbar um verschiedene Produkte handelt. Die gezogenen Schlussfolgerungen sind somit hinfällig.

Meine Angaben über die Bildung von Pyrazolonderivaten aus Acrylsäure sind im Wesentlichen bestätigt worden; daneben ergab sich die interessante Thatsache, dass unter veränderten Versuchsbedingungen sich auch ein isomeres Pyrazolidon vom Schmelzp. 78° hat erhalten lassen.

Die Frage: „Hat v. Rothenburg zur Darstellung des (1)-Phenyl (4)-benzolazopyrazolons das (1)-Phenylpyrazolon aus Acrylsäure oder das aus Propiolsäureäther verwandt?“ ist, da ich in beiden Fällen das (n)-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° erhielt, ein vielleicht unbeabsichtigtes, aber dennoch offenkundiges Anerkenntniss meiner Constitutionsanschauungen, nämlich dass das (n)-Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154°

(1)-Phenylpyrazolon,



ist; dieses Anerkenntniss überhebt mich daher jeder weiteren Discussion.

Daher verzichte ich auch auf eine Fortsetzung derselben in Betreff des „Phenylmethyloxypyrazols“ Walkers, das, wie

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 83.
[2]) D.R.P. Nr. 77174.

ich bereits früher dargethan[1]), auch auf anderem Wege erhalten worden ist.

Auf weitere gegen mich gerichtete Publicationen des Hrn. F. Stolz werde ich, schon in Anbetracht des letzthin benutzten persönlichen Tones, nicht antworten; kann jedoch nicht umhin, zum Schluss noch zu constatiren, dass die vorliegende Streitfrage seitens des Hrn. F. Stolz durch eine erste Notiz provocirt wurde, in welcher sich keine experimentellen Belege fanden, ja die nichts als eine einseitige Deutung der bekannten Thatsachen war.

Berlin, den 5. Mai 1895.

Isomeriefälle in der Pyrazolreihe.

Herrn L. Knorr zur Antwort;

von

R. von Rothenburg.

Herr L. Knorr hat in den Berichten[2]) eine Reihe von Publicationen emittirt, deren Zweck es ist, die in den letzten Jahren auf dem Pyrazolgebiet ausgeführten Arbeiten zu kritisiren, wie er das bereits früher gegenüber Nef, Brühl, Lederer und anderen Forschern gethan. Meine Publicationen haben Knorr's besonderes Missfallen erregt; sie haben ihn sogar zu einer Reihe nicht sachlicher Bemerkungen veranlasst, die als stark persönlich[3]) schon deshalb keine Beachtung verdienen, da sie zur Klärung der streitigen Fälle nichts beitragen.

Die von mir angeblich angerichtete Verwirrung soll in erster Linie darin bestehen, dass ich eine Pyrazolonnomenclatur in Vorschlag gebracht, die als unzweckmässig zu beweisen Knorr jedoch nicht einmal versucht hat; ferner dass die Richtigkeit meiner Constitutionsanschauung über die (n)-Phenylpyrazolone vom Schmelzp. 118° und 154° bestritten wird und die Gewinnung des Phenylpyrazols vom Schmelzp. 228° aus Benzoylaldehyd bisher nicht gelang.

Auch hier nehme ich ausdrücklich Bezug auf meine früheren unwiderlegten Ausführungen über denselben Gegenstand[4]), sowie auf meine Abhandlung: „Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe."[5])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 525.

[2]) Ber. 28, 688—719.

[3]) Ich frage mich, und wohl mancher Fachgenosse mit mir, wie konnten solche persönlich gefärbten Elaborate unbeanstandet in den „Berichten" zum Abdruck gelangen? Wären dieselben jedem anderen ordentlichen Mitglied der „Chemischen Gesellschaft" auch gedruckt worden?

[4]) Dies. Journ. [2] 51, 159.

[5]) Das. [2] 51, 67.

Um mich möglichst kurz fassen zu können, werde ich meine nothwendig gewordenen Bemerkungen an die einzelnen Abhandlungen Knorr's knüpfen.

I. Abhandlung. Ber. 28, 688.

Meine Ausführungen über die Resorcinschmelze wird jeder Sachkundige bestätigen; ebenso ist für die Behauptung, dass Methyl- und Phenylgruppe chemisch nicht äquivalent sind, kein Beweis nöthig[1]), man vergl. z. B. das verschiedene Verhalten von Anilin und Methylamin oder von Toluidin und Benzylamin gegen salpetrige Säure, oder von Acetaldehyd und Benzaldehyd gegen Ammoniak u. s. w.

Mit dem Satze: „Ob Buchner's oder meine theoretischen Anschauungen richtig sind, das wird die Zukunft lehren" erkennt Knorr selbst an, dass seine Ansichten bisher nicht bewiesen sind, und doch unterwirft er meine gegentheiligen Ausführungen einer mehr als rücksichtslosen Kritik. Die bereits vor einem Jahre aufgestellte Behauptung, dass Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° (4)-Phenylpyrazol sei, war damals nicht bewiesen, ja war nichts als eine theoretische Speculation.

II. Abhandlung. Ber. 28, 696.

Dass Knorr's Versuch mit Benzoylaldehyd genau mit meinen Angaben übereinstimmt, muss ich bestreiten. Die angegebene Probe mit Eisenchlorid ist übrigens, nebenbei bemerkt, unbrauchbar, da Hydrazinhydrat Eisenchlorid reducirt, resp. daraus Oxydulhydrat fällt.[2])

III. Abhandlung. Ber. 28, 699.

Die Bildung der Carbonsäure des Phenylpyrazols vom Schmelzp. 228° in einer Ausbeute von ca. 2,2%[3]) aus Oxymethylenbenzylisopropylketon(?), dessen Reinheit nicht erwiesen, kann nicht als genügend angesehen werden, um Buchner's und meine entgegenstehenden Angaben abzuthun. Die Bildung von Benzoësäure weist überdies unzweifelhaft auf Vorhandensein von Benzylverbindungen hin.

IV. Abhandlung. Ber. 28, 701.

Die Abhandlung könnte unter Bezugnahme auf meine Widerlegung der Stolz'schen Einwürfe mit Stillschweigen übergangen werden, wenn dies eine Bemerkung Knorr's nicht verhinderte.

Ich soll die experimentell feststehenden Thatsachen in den verschiedenen Patentschriften der Farbwerke Höchst als falsche Angaben charakterisirt haben, die lediglich den Zweck haben sollen, eventuelle Umgehungen des ältesten Antipyrinpatentes zu verhindern.

---

[1]) Man vergl. w. u. meine Notiz: Ueber chemische Aequivalenz.
[2]) Th. Curtius u. F. Schrader, dies. Journ. 50, 321.
[3]) Auf Hydrazinhydrat berechnet.

Wie Herr Knorr dazu kommt, eine derartige Verunglimpfung der Farbwerke in meine Worte hinein zu construiren, das wird ihm bei genauerer Ueberlegung wohl selbst unklar sein. Es ist für Jedermann ohne Weiteres verständlich, dass dieselben nichts weiter bedeuten, als dass das D.R.P. Nr. 26429 allein technisch werthvoll ist.

Dass nicht alle Angaben in den Patentschriften wissenschaftlich haltbar sind, dafür gebe ich noch fernere 2 Beispiele, womit die Reihe jedoch nicht erschöpft ist.

Im D.R.P. Nr. 62006 wird angegeben, dass Crotonsäure „ebenfalls wie Zimmtsäure" ein Pyrazolon bildet.[1])

Das D.R.P. Nr. 65259 betrifft die Darstellung des angeblichen „Camphopyrazolons", das in Wirklichkeit gar nicht existirt.[2])

V. Abhandlung. Ber. 28, 706.

Die Ausführungen Knorr's über die „ausnahmlos irrthümlichen Behauptungen", die von mir aufgestellt sein sollen, haben ihn jedoch nicht verhindert, meine Ausführungen über die Tautomerie der Pyrazolone[3]) als neu vorzutragen.

Schliesslich führt Hr. Knorr noch wiederholt das D.R.P. Nr. 27824 ins Gefecht. Dasselbe betrifft jedoch gar nicht die Darstellung von Pyrazolonderivaten, sondern: „Körper aus gebranntem Thon oder anderem geeigneten Material in Form von Kurbeln zur Befestigung des Deckenputzes." Derartige Gegenstände mögen in ihrer Art ja ungemein zweckmässig sein, über die Constitution des „Phenylmethyloxypyrazols" Walker's lässt sich daraus jedoch nichts folgern.

VI. Abhandlung. Ber. 28, 714.

Auch hier kann Herr Knorr nicht umhin, Angaben von mir über (3,5)-Diamidopyrazol zu verdächtigen und zu bemängeln, obgleich ihm jede Grundlage dafür fehlt.

Wenn ich in Anbetracht der persönlichen Ausfälle, die meine sachliche aber bestimmte Ruhe als „unvorsichtiges und seltsames" Vorgehen oder als „erstaunliches Selbstbewusstsein" bezeichnen, in Zukunft darauf verzichte, ähnliche Angriffe zu beantworten, so werde ich Hrn. Knorr trotz meiner beschränkten Zeit eine experimentelle Entgegnung nicht schuldig bleiben.

Selbstverständlich werde ich bemüht sein, neue Wege zu finden, da, falls ich Knorr's Versuche mit anderem Resultat wiederholte, mein „dürftiges" und „flüchtiges" Material wieder als aus der Luft gegriffen charakterisirt werden könnte.

---

[1]) Man vergl. L. Knorr, Ber. 20, 1107; L. Knorr u. P. Duden, das. 25, 759.

[2]) Man vergl. J. W. Brühl, das. 26, 291.

[3]) Man vergl. meine Abhandlungen, Ber. 27, 786; dies. Journ. [2] 51, 67.

Nur eines möchte ich hier noch bemerken. Welches Interesse soll ich denn eigentlich daran haben, „falsche“ Behauptungen aufrecht zu erhalten, umsomehr als dieselben für das, was ich als das Wesentliche meiner Entdeckungen betrachte, nämlich die Darstellung der einfachsten sauerstoffhaltigen Pyrazolderivate, ohne Belang sind? Ich muss, da ich bemüht gewesen bin, die Wahrheit festzustellen, alle solche Behauptungen zurückweisen! Was ich jedoch selbst beobachtet habe, das fühle ich mich berechtigt aufrecht zu erhalten, ebenso wie Hr. Knorr seine und seiner Schüler Resultate aufrecht erhält.

Berlin, den 5. Mai 1895.

Ueber chemische Aequivalenz;

von

R. von Rothenburg.

In einer der zahlreichen kürzlich in den Berichten[1]) publicirten polemischen Abhandlungen hat Hr. Knorr sich auch geradezu als Anhänger der Theorie aufgespielt, dass die Methyl- und Phenylgruppe chemisch gleichwerthig sind, wenigstens hat derselbe bestritten, dass die Methyl- und Phenylgruppe einen verschiedenen Einfluss ausüben.

Wenn man bedenkt, dass Knorr selbst die Nichtäquivalenz der Methyl- und Phenylgruppe an einigen eklatanten Beispielen bei der Synthese von Pyrazolderivaten[2]) beobachtet hat und seine neueste Ansicht wohl von der überwiegenden Mehrzahl chemischer Forscher nicht getheilt werden dürfte[3]), so muss die Art und Weise wie Hr. Knorr über Buchner's und meine Bemerkungen zur Tagesordnung übergeht, geradezu erstaunlich oder mit Hrn. Knorr's Worten selbst „seltsam“ und „unvorsichtig“ oder „völlig haltlos“ erscheinen.

Man kann diese Unterschiede zwischen Methyl- und Phenylderivaten in prägnanten Worten charakterisiren, wie es V. v. Richter in seinem bekannten Werk in mustergültiger Weise ausspricht:

„Das Benzol besitzt einen mehr negativen Charakter als die Methankohlenwasserstoffe; die Phenylgruppe C_6H_5 steht gleichsam zwischen den positiven Alkylen C_nH_{2n+1} und den negativen Säureradicalen. Es zeigt sich das in der geringeren Basicität der Phenylamine (wie $C_6H_5NH_2$) im Vergleich zu den

---

[1]) Ber. 28, 698 ff.

[2]) Man vergl. Ber. 16, 2567 u. Ann. Chem. 238, 127 ff. gegen L. Knorr u. C. Klotz, Ber. 20, 2545; ferner L. Knorr, Ber. 20, 1107, L. Knorr u. P. Duden, das. 26, 109 gegen L. Knorr u. P. Duden, das. 759; 26, 103, sowie D.R.P. Nr. 62006.

[3]) Man vergl. die Ausführungen H. v. Pechmann's Ber. 28, 877.

Alkylaminen. Das Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ ist eine noch schwächere Base; ihre Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ vermag nicht mehr Salze zu bilden (vergl. Ber. 20, 534)."

„Das Gleiche zeigt sich in den Hydroxylderivaten, die, ungleich den Alkoholen, einen mehr säureähnlichen Charakter besitzen. Die Phenole (wie $C_6H_5.OH$, Carbolsäure) bilden mit basischen Hydroxyden leicht Metallderivate; das Trioxybenzol $C_6H_2(OH)_3$ (Pyrogallussäure) reagirt schon ganz wie eine Säure."

Es erscheint somit überflüssig, die theoretischen Ansichten Knorr's näher zu beleuchten, welche im Widerspruch mit allgemein verbreiteten stehen, die er aber, ohne auch nur den Versuch zu machen, entgegenstehende sachlich zu widerlegen, mit „erstaunlichem Selbstbewusstsein" vorträgt.

Berlin, 5. Mai 1895.

Zur Kenntniss der Phtaleïnschmelze;

von

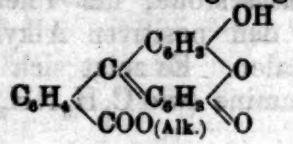
R. von Rothenburg.

Auch meine Ausführungen über den Werth der Resorcinschmelze für Constitutionsbestimmungen haben Hrn. Knorr[1]) zu Randbemerkungen veranlasst. Wenn derselbe in meiner sachlichen Constatirung der Thatsachen „belehrende Worte" erblickt, so beweist dies nur, dass dieselben angebracht[2]) waren und an die richtige „Adresse" gelangt sind.

Da einige Bemerkungen über die Resorcinschmelze und analoge Reactionen von allgemeinem Interesse sein dürften, so erlaube ich mir, den Thatsachen etwas näher zu treten.

Die Fluoresceïne, welche durch die klassischen Untersuchungen A. v. Baeyer's bekannt geworden sind und deren typischer Vertreter das Resorcinphtaleïn ist, entstehen bekanntlich durch Verschmelzen von Orthodicarbonsäuren mit Phenolen.

Dem Fluoresceïn par excellence kommt nach den neuesten Anschauungen in alkalischer Lösung folgende Constitution zu:

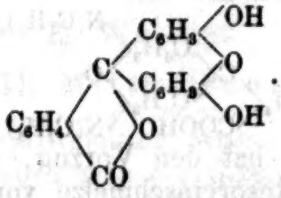


---

[1]) Ber. 28, 688 ff.

[2]) Die erste Abhandlung Knorr's (Ann. Chem. 279, 188—266) enthält Nichts, aus dem sich folgern liesse, dass Hr. Knorr die Resorcinschmelze vor Buchner's (Ber. 27, 3247) und meinen Ausführungen (dies. Journ. [2] 51, 157—159) nicht für massgeblich hielt.

indem die chinoïde Constitution den Farbstoff-Charakter bedingt; während es im freien Zustande, wie bekannt, folgende Constitution hat:

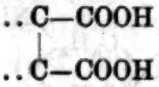


Die Fluoresceïne besitzen somit sauren Charakter.

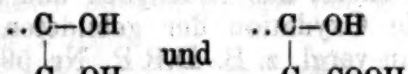
Man hat sich auf vielen Seiten gewöhnt, das Eintreten der Fluoresceïnreaction als beweisend für das Vorliegen einer o-Dicarbonsäure zu halten; leider ist diese Reaction jedoch nicht maassgebend.

Resorcin kann mit einer Reihe von Substanzen, die keine o-Dicarbonsäuren sind, zu intensiv gefärbten Körpern vereinigt werden, die stark fluorescirende alkalische Lösungen geben, was von verschiedenen Forschern bereits beobachtet ist. Solche Substanzen sind z. B. Glycol, Glycolsäure, Glycerin, Glycerinsäure, Erythrit, Mannit etc.

Es ist diese Reaction anscheinend nicht nur auf o-Dicarbonsäuren mit der Skelettformel



beschränkt, sondern auch auf o-Dioxyderivate und o-Oxycarbonsäuren



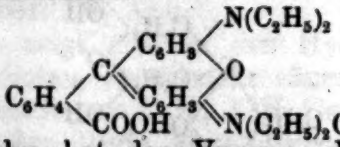
ausdehnbar.

Zudem kommt noch, dass das Resorcin, für sich oder mit Condensationsmitteln nur wenig über Wasserbadtemperatur erhitzt, stark fluorescirende Schmelzen giebt, eine Eigenschaft, die auf einer inneren, bisher nicht aufgeklärten Condensation des Resorcinmoleküls beruht.

Dass unter solchen Umständen die Resorcinschmelze zum Nachweis der o-Stellung von Carboxylgruppen nicht maassgebend ist, ist selbstverständlich; ebenso ist ersichtlich, dass o-Dicarbonsäuren um so schwerer reagiren werden und die Reaction um so weniger ausschlaggebend ist, je schwieriger die Anhydridbildung eintritt. Dass hierbei auch stereomere Eigenschaften eine Rolle spielen werden, liegt auf der Hand.

Unter diesen Umständen erscheint ein Hinweis auf eine Reaction, die die Uebelstände der Resorcinschmelze nicht zeigt, geboten. Es ist dies die „Metamidophenol-“ oder „Rhodaminschmelze.“ (Man vergl. z. B. D.R.P. Nr. 44002).

Als typischen Vertreter der Rhodamine kann man das Tetraäthylrhodamin betrachten, dessen salzsaurem Salz nachstehende Formel zukommt:

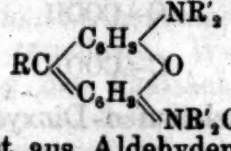


Diese Schmelze hat den Vorzug, dass sie viel leichter und glatter als die Resorcinschmelze vor sich geht und keine Irrthümer zur Folge haben kann, da m-Amidophenole für sich keine Farbenreactionen zeigen, also ein positives Resultat keine Missverständnisse zur Folge haben kann.

Es würde sich diese Schmelze in Anbetracht dieser unbestreitbaren Vorzüge vor der Resorcinschmelze zum Nachweis der o-Stellung von Carboxylgruppen empfehlen und soll daher auf dieselbe noch besonders hingewiesen werden.

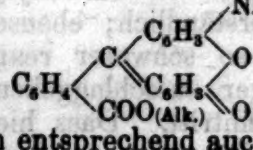
Dabei mag noch bemerkt werden, dass Derivate der Rhodaminklasse auch auf anderem Wege, nämlich aus Fluoresceïnchlorid (man vergl. z. B. D.R.P. Nr. 48367) und primären und secundären Aminen sich erhalten lassen.

Als eine dritte nahestehende Körperklasse können die Pyronine angesehen werden, die der typischen Formel:



entsprechen und zuerst aus Aldehyden uud m-Amidophenolen und nachfolgende Oxydation der gebildeten Diphenylmethanoxydderivate (man vergl. z. B. D.R.P. Nr. 59003), später auch mittelst Monocarbonsäuren (man vergl. z. B. D.R.P. Nr. 79168) erhalten worden sind. Ihren Eigenschaften und ihrer Bildung nach ist jedoch eine Verwechslung mit den Rhodaminen ausgeschlossen.

Als zwischen Fluoresceïnen und Rhodaminen stehend kann eine vierte Reihe von Farbstoffen, die Fluoramine (man vergl. z. B. D.R.P. Nr. 54085) betrachtet werden, die die allgemeine Formel:



besitzen, und die dem entsprechend auch in ihren Eigenschaften jenen beiden Körperklassen nahe stehen. Sie entstehen aus Dioxybenzoylbenzoësäuren und m-Amidophenolderivaten.

Berlin, 5. Mai 1895.

Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen;

von

R. Walther.

II. Mittheilung.

In der ersten Mittheilung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass als erste Phase der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin sich $C_6H_5NH.\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}}{=}O$ ergebe und dass hieraus die Formel für Diazobenzol als $C_6H_5N{=}\overset{\displaystyle H}{N}{=}O$ abzuleiten sei und die für Diazoamidobenzol als $C_6H_5N{=}NH{=}NC_6H_5$.

Die Ergebnisse, wie sie durch die zur Aufklärung der Structur der Diazoamidoverbindungen durchgeführten Untersuchungen gezeitigt wurden, enthalten thatsächliches Material genug, auf Grund dessen die eben angegebene Formel für Diazoamidobenzol als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann.

Aus diesem Grunde soll einigen dieser Resultate kritisch näher getreten werden, die Meldola und Streatfield erzielten.

Diese Forscher erhielten aus Metanitrodiazobenzol und Paranitroanilin und anderseitig aus Paranitrodiazobenzol und Metanitroanilin, wie erwartet werden konnte, denselben Diazoamidokörper. Dieser musste, gemäss der bisherigen Anschauung, entweder der Formel

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{N}{=}N{-}\underset{(1)}{NH}.C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}$$

oder dieser Constitution

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{NH}{-}N{=}\underset{(1)}{N}C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}$$

entsprechen.

Eine Zersetzung mit conc. Salzsäure, die an und für sich nach obigen zwei Möglichkeiten eine Einsicht durch die entstehenden Spaltungsprodukte — entweder Meta- oder Paranitroanilin neben den correspondirenden Chlorbenzolen — hätte geben müssen, lieferte jedoch eine Mischung von Para- und Metanitroanilin, ferner Para- und Metanitrochlorbenzol. Dieses Faktum war auffallend und wurde so erklärt, dass bei der Zersetzung eine intramolekulare Umlagerung der $-N{=}N.NH-$ Gruppe vor sich gehe.[1]) Immerhin war das Resultat so un-

[1]) Ber. 19, 3242 u. 3243.

erwartet, dass es Meldola und Streatfield Veranlassung gab zu einigen Specialuntersuchungen über die Zersetzung der Diazoamidoverbindungen überhaupt.

Die Diazoamidoverbindung aus Paranitrodiazobenzol und Paranitroanilin zerfiel mit conc. HCl in N, Paranitrochlorbenzol und Paranitroanilin. Die Metanitroverbindung in gleicher Weise in die metasubstituirten Produkte:

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}-\underset{(1)}{N}\!=\!N-\underset{(1)}{NH}C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}+HCl=N_2+C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}-\underset{(1)}{Cl}+NH_2C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}.$$

Da der Körper aus Diazometanitrobenzol und Paranitroanilin (der identisch ist mit demjenigen aus Diazoparanitroanilin und Metanitroanilin) nur die zwei folgenden Structurmöglichkeiten in sich trug:

$$1.\quad C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}-\underset{(1)}{N}\!=\!N.\underset{(1)}{NH}C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}$$

oder

$$2.\quad C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{NH}-N\!=\!\underset{(1)}{N}.C_6H_4\underset{(4)}{NO_2},$$

so durfte er nach Analogie nur zerfallen entweder in

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{Cl}\text{ und }C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}\underset{(1)}{NH_2}$$

oder in

$$C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}\underset{(1)}{Cl}\text{ und }C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{NH_2}.$$

Allein die Zersetzung ergab, wie schon bemerkt, alle vier Produkte neben einander, und entsprach demnach absolut nicht der theoretischen Voraussicht. Nimmt man jedoch die Constitution der erwähnten Diazoamidoverbindung als

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}.\underset{(1)}{N}\!=\!\underset{(1)}{NH}\!=\!\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}$$

an, so erscheint freilich der Verlauf als ein ganz natürlicher und geradezu als ein nothwendiger, denn beim Erhitzen mit Salzsäure wird wegen der symmetrischen Structur ein Zerfall eintreten müssen, und zwar gleichmässig in

$$C_6N_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{N}\!=\!\overset{H}{\underset{(1)}{N}}\!=\!O\text{ und }H_2\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$$

andererseits in

$$C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\underset{(1)}{NH_2}\text{ und }O\!=\!\overset{H}{\underset{(4)}{N}}.\underset{(1)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}.$$

Die regenerirten Diazonitrobenzole liefern dann die entsprechenden Chlorbenzole.

Noch beweiskräftiger fast sind die Zersetzungserscheinungen der alkylirten Diazoamidoverbindungen, wie sie gleichfalls von Meldola und Streatfield durchgeführt und studirt

wurden. Sie erhielten durch Verkuppelung von Metanitrodiazobenzol mit Paranitroäthylanilin einen Körper, der sich als verschieden erwies von dem, der aus der Aethylirung von Paranitrodiazoamidometanitrobenzol entsprang, ihre Constitution konnte nur den folgenden Möglichkeiten genügen:

$$1.\quad \underset{(3)}{C_6H_4NO_2}\underset{(1)}{N}\!=\!N-\underset{\substack{C_2H_5\\(1)}}{N}.\underset{(4)}{C_6H_4NO_2}$$

und

$$2.\quad \underset{(3)}{C_6H_4NO_2}\underset{\substack{C_2H_5\\(1)}}{N}-\underset{(1)}{N}\!=\!N.\underset{(4)}{C_6H_4NO_2}.$$

Der letztere Körper lieferte nun beim Erhitzen mit conc. Salzsäure sowohl Meta- als auch Paranitrochlorbenzol, ferner Aethylmeta- und Aethylparanitroanilin, hätte aber eigentlich nur Aethylmetanitroanilin mit dem dazugehörigen Chlorbenzol liefern sollen. Dieser factische Verlauf des Processes ist nur bei folgender Constitutionsannahme durchsichtig:

$$\underset{(3)}{C_6H_4NO_2}\underset{(1)}{N}\!=\!\underset{\substack{\dot{C}_2H_5\\(1)}}{N}\!=\!\underset{(4)}{N}.C_6H_4NO_2.$$ [1])

Nach dieser Formel tritt gleichzeitige, symmetrische Spaltung ein in Stickstoff, Alkohol, Metanitro- und in Paranitroanilin unter gleichzeitiger Bildung von beiden Chlorbenzolen als secundäre Zersetzungsprodukte. Der Alkohol mit conc. Salzsäure veranlasst hierauf die neben einander gehende Bildung von Aethylmeta- und Aethylparanitroanilin.

Bei der Einwirkung von diazotirtem Metanitroanilin mit Aethylparanitroanilin kann nur entstehen:

$$\underset{(3)}{C_6H_4NO_2}\underset{(1)}{N}\!=\!\overset{H}{N}\!=\!O + \underset{\substack{\dot{C}_2H_5\\(1)}}{N}HC_6H_4\underset{(4)}{NO_2} = \underset{(3)}{C_6H_4NO_2}\underset{(1)}{N}\!=\!N-\underset{\substack{\dot{C}_2H_5\\(1)}}{N}C_6H_4\underset{(4)}{NO_2} + H_2O.$$

Ein so zusammengesetzter Körper kann mit conc. HCl nur eindeutig gespalten werden: „Wenn dieser Körper durch conc. Salzsäure zersetzt wird, so liefert er Aethylparanitroanilin und Metanitrochlorbenzol und so unterscheidet er sich von seinem Isomeren, das unter gleichen Bedingungen eine Mischung der beiden Nitrochlorbenzole und der beiden Aethylnitroaniline giebt.“[2])

Bekanntlich werden beim Erhitzen von Diazoamidoverbindungen mit verdünnten Säuren Phenole und Amine gebildet;

---

[1]) Es sei dahin gestellt, ob das mittelständige Stickstoffatom hierbei nicht dreiwerthig fungirt, auf Grund der leichten Zersetzbarkeit scheint es jedoch auch hierbei pentavalent zu bleiben.

[2]) Die beiden isomeren Aethylderivate, statt der Zersetzung einer gut geleiteten Reduction unterworfen, würden vielleicht ein sprechendes Resultat ergeben haben.

das Verkuppelungsprodukt aus Diazobenzol und Toluidin ist identisch mit dem aus Diazotoluol und Anilin, es könnte zusammengesetzt sein nach der gebräuchlichen Anschauung:

$$C_6H_5N{=}N{-}NH\,.\,C_6H_4CH_3,$$

dann müsste bei der Spaltung entstehen:

$$C_6H_5OH + C_6H_4CH_3NH_2 + N_2,$$

oder es hat die Structur

$$C_6H_5NH{-}N{=}NC_6H_4CH_3,$$

woraus dann als Zersetzungskörper nur Stickstoff, Anilin und Kresol hervorgehen sollte. In Wirklichkeit entstehen Phenol wie Kresol, Anilin wie auch Toluidin.

Die structurchemische Anschauung

$$C_6H_5N{=}NH{=}NC_6H_4CH_3$$

trägt diesem Umstande in klarster Weise Rechnung.

Zu dem symmetrisch aufgebauten Diazoamidobenzol

$$C_6H_5N{=}NH{=}NC_6H_5$$

ist der folgende isomere Fall denkbar:

$$C_6H_5NH{-}N{=}NC_6H_5,$$

der bisher dem bekannten Diazoamidobenzol zugeschrieben wurde. Für substituirte Verbindungen können drei Isomeriefälle verzeichnet werden, nämlich:

1. $C_6H_4NO_2N{=}NH{=}NC_6H_5$,
2. $C_6H_4NO_2NH{-}N{=}NC_6H_5$,
3. $C_6H_4NO_2N{=}N{-}NHC_6H_5$.

Nitrosobenzol vereinigt sich leicht und in ziemlicher Ausbeute mit Anilin zu Azobenzol. Vielleicht giebt diese Reaction Gelegenheit, zu obigen Diazoamidoverbindungen zu gelangen, da nur ein Wechsel des Nitrosoderivats und des in die Reaction zu ziehenden Phenylhydrazins vorzunehmen wäre.

Nach dem so ausgezeichneten Verfahren von Wohl und Bamberger ist die Gewinnung von Nitrosobenzolen heut zu Tage nur noch mit geringer Mühe verknüpft. Versuche, die mit Nitrosobenzol und Phenylhydrazin angestellt wurden, lassen eine sehr lebhafte Einwirkung erkennen; da jedoch bei diesen Ansätzen theils sehr stürmische, theils mässige Stickstoffentwicklung zu constatiren war, so bin ich geneigt, das erhaltene, gelb aussehende, leicht lösliche Reactionsprodukt für secundärer Natur zu halten. In der nächsten Zeit werde ich kaum in der Lage sein, mich mit diesen Versuchen eingehender beschäftigen zu können, vielleicht interessirt sich einer der Herren Fachgenossen für diese Frage und nimmt die Untersuchung mit Erfolg auf.

Dresden, 22. Mai 1895. Organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloïde;[1])

von

Eug. Bamberger.

(XXII. Mittheilung über Diazokörper.)

Nachdem ich wiederholt[2]) darauf hingewiesen habe, dass und aus welchem Grunde die bisher ausschliesslich benutzte Kekulé'sche Diazobenzolchloridformel $C_6H_5.N:N.Cl$ zu verwerfen und durch das Ammoniumsymbol $C_6H_5.N:N$ zu ersetzen sei, giebt nun auch Hr. Hantzsch die erstere — wenigstens für das in Lösung befindliche — Diazochlorid auf. Um aber seine bisherigen Ansichten nicht gänzlich preisgeben zu müssen, behilft er sich neuerdings mit der Hypothese:

Diazohaloïde sind in festem Zustand Derivate des Chlor-(Brom-, Jod-)Stickstoffs, in Lösung aber hydratisirt und alsdann Ammoniumsalze. Z. B.

Alph.N	*Alph.N*
Cl.N	*OH.N, HCl*
(fest)	*(gelöst).*)

Hr. Hantzsch hat also (was der Leser aus seiner Darstellungsart freilich nicht ersieht) seine früheren, von mir für nichtssagend erklärten Ansichten:

$C_6H_5.N$ *ist „metallähnlich"*, $C_6H_5.N$ *ist „metalloïdähnlich"*

wesentlich geändert und zwar in der durch meine, resp. Blomstrand's Ammoniumtheorie gegebenen Richtung.

Allein auch gegen die neueste Auffassungsweise des Hrn. Hantzsch lassen sich folgende, schwerwiegende Bedenken erheben:

1. Diazohaloïde zeigen auch im starren Zustand die physikalischen Eigenschaften von Ammoniumsalzen; sie sind beispielsweise unlöslich in Aether. Diese Thatsache schliesst

---

[1]) Zu dieser ursprünglich nicht von mir beabsichtigten Kritik habe ich mich auf Anrathen verschiedener Fachgenossen entschlossen.

[2]) Ber. 27, 3417; 28, 242, 444, 826.

[3]) Ber. 28, 680, 688. Herr Hantzsch drückt seine Ansichten etwas unklar aus; ich kann derselben keinen anderen Sinn als den aus dem Text ersichtlichen entnehmen.

[4]) Ber. 28, 687. Man vergl. damit aber 27, 3537, 3544—3547.

zwar die Hantzsch'sche Hypothese nicht aus, spricht aber nicht zu ihren Gunsten.[1])

2. Die neue Theorie von Hrn. Hantzsch stützt sich zum grossen Theil auf die Thatsache, dass gewisse (polyhalogenirte) Diazohaloïde trocken sehr leicht zerfallen

(z. B. $C_6H_2Br_3.N_2.Br \longrightarrow C_6H_2Br_4 + N_2$),

in Lösung dagegen äusserst beständig sind.[2])

---

[1]) Nebenbei bemerkt, müsste man mit Hrn. Hantzsch annehmen, dass — wenn aus einer Diazobromidlösung durch Alkoholäther oder durch Bromwasserstoff das feste Diazobromid ausgefällt wird (das geschieht bisweilen), — dass dann durch diese Agentien ein Ammoniumsalz momentan in ein Derivat des Bromstickstoffs übergeführt wird.

[2]) Diese Thatsache theilt Hr. Hantzsch sehr ausführlich und als etwas Neues mit; ich war daher sehr überrascht, bei Silberstein (dies. Journ. [2] 27, 119) bereits klar und bestimmt angegeben zu finden, dass Tribromdiazobenzolbromid in trocknem Zustand sehr schnell in Stickstoff und Tetrabrombenzol zerfällt und dass das Diazonitrat auf Zusatz von Jodwasserstoff „unter stürmischer Stickstoffentwicklung Tribromjodbenzol ausscheidet." Hr. Hantzsch hat die Silberstein'sche Beobachtung bezüglich des Diazobromids abermals publicirt und auf einige analoge Fälle ausgedehnt. Wer zuerst Hantzsch, Ber. 28, 680—687, dann Silberstein, dies. Journ. [2] 27, 118—120 liest, wird meine Verwunderung theilen.

Dass die Silberstein'sche Beobachtung Hrn. Hantzsch entgangen ist, halte ich für nahezu ausgeschlossen, da Hr. Hantzsch das Diazobromid, dessen Zerfall in $N_2 + C_6H_2Br_4$ er eingehend schildert, nach Silberstein's Vorschrift (Ber. 28, 683) dargestellt hat, Silberstein aber dieselbe Zersetzung auf der der Darstellungsvorschrift unmittelbar folgenden Seite ausdrücklich angiebt! Ein Uebersehen annehmen, hiesse Hrn. Hantzsch eine geradezu beispiellose Oberflächlichkeit zutrauen. Andrerseits ist es noch mehr ausgeschlossen, dass letzterer längst publicirte Beobachtungen nochmals ohne Quellenangabe veröffentlicht. Hr. Hantzsch wird diese, für mich unlösbaren Widersprüche sicherlich aufklären.

Dass gewisse (negativ substituirte) Diazosalze auf Zusatz von Jodwasserstoff momentan in Stickstoff und Jodid zerfallen, hat (abgesehen von Silberstein, s. oben) schon Griess beim Nitrodiazobenzol (Z. f. Chem. 1886, 217) festgestellt. Die Spaltung des Diazobenzolchlorids in Stickstoff und Chlorbenzol ist seit Griess's grundlegenden Arbeiten bekannt; vergl. auch Möhlau und Berger, Ber. 26, 1994.

Auch die Beständigkeit gewisser Diazosalze in kochender, wässriger Lösung ist eine schon bekannte Thatsache.

In demselben Aufsatz verbreitet sich Hr. Hantzsch eine Seite lang darüber, dass die nach Knövenagel dargestellten festen Diazosalze Beimengungen der primären Stammbasen enthalten; auch das ist längst (von mir) festgestellt, wie Hr. Hantzsch aus V. Meyer-Jacobson's Lehrbuch (2, 279, Fussnote) hätte ersehen können.

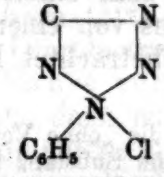
Endlich dürfte auch die Thatsache, dass Diazochloride in absolutem Alkohol kuppeln, keinem dem Diazogebiet näher Stehenden unbekannt sein; ich kann Hrn. Hantzsch sogar mittheilen, dass p-Nitrodiazobenzolnitrat (z. B. mit β-Naphtol) kuppelt, wenn es in trocknem Benzol suspendirt ist.

Wenn man alles bereits vorher bekannte abzieht, bleibt von der 12 Seiten langen Abhandlung des Hrn. Hantzsch „Zur Constitution der normalen Diazoverbindungen und der Diazohaloïde" (S. 676—687) fast nichts übrig als die Theorie. Welche Bedeutung aber dieser zukommt, habe ich in obigem Text nachzuweisen versucht.

Das trifft wohl für eine geringe Zahl (polyhalogenirter) Diazohaloide, nicht aber für die Mehrzahl zu. Wenn das verschiedene Verhalten einiger Diazosalze in festem und gelöstem Zustand auf der verschiedenen Structur des Diazoradicals in beiden Fällen beruht, so erkläre Hr. Hantzsch, warum denn diese Unterschiede nicht auch bei zahllosen, anderen Diazosalzen bestehen, z. B. beim Diazobenzolchlorid, welches im Gegentheil trocken haltbarer ist wie in Lösung. Hr. Hantzsch hat offenbar bloss die drei oder vier Diazosalze im Auge gehabt, welche er gerade unter Händen hatte, ohne zu bedenken, dass eine allgemeine Theorie der Diazohaloide nicht auf das exceptionelle Verhalten einiger weniger Vertreter dieser Körperklasse gegründet werden darf.

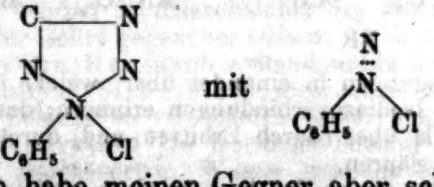
3. Hr. Hantzsch beobachtete, dass Diazocyanide leicht Wasser, Alkohol ... addiren; „danach werden sich auch die festen Diazochloride — nur noch leichter — hydratisiren etc.“ Diese Schlussfolgerung ist ohne alle Berechtigung. Die Additionsfähigkeit (bezüglich H_2O, C_2H_6O, H_2S etc.) ist bekanntlich eine charaktische Eigenthümlichkeit des Cyans; deshalb braucht jenes Verhalten der Diazocyanide garnichts mit dem Diazoradical zu thun zu haben; es kann vielmehr lediglich eine Reactionsäusserung des Cyans sein. Man darf daher nicht ohne Weiteres von der Additionsfähigkeit der Cyanide auf die („noch leichter“ erfolgende!) der Chloride schliessen. Woher weiss Hr. Hantzsch, dass letztere ebenfalls es „sogar noch leichter“ addiren?

4. Die Tetrazoliumchloride von Pechmann's



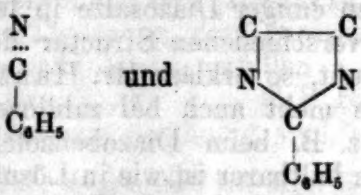
sind nicht nur in gelöstem, sondern auch in festem Zustand sehr beständig — im Gegensatz zu (gewissen) im starren Zustand leicht unter Stickstoffentwicklung zerfallenden Diazohaloiden; das erklärt Hr. Hantzsch dadurch, dass erstere fest und gelöst „die echte Ammoniumformel“ besitzen, letztere aber (fest) Synchlorstickstoffderivate sind.

Aber — abgesehen vom Einwand 2 — darf man überhaupt



vergleichen? Ich habe meinen Gegner aber schon bei anderer Gelegenheit auf den principiellen Fehler aufmerksam gemacht,

welcher in einer derartigen Parallele liegt. Mit ganz demselben Recht könnte Hr. Hantzsch Benzonitril und Phenylimidazol



gegenüberstellen und sich z. B. wundern, dass letzteres mit Alkalien kein Ammoniak entwickelt.

5. Die Bedenken, welche Hr. Hantzsch (S. 678) gegen die von V. Meyer-Jacobsen gegebenen Formulirungen äussert, werden — soweit sie sich auf die Bildung des labilen Sulfonats, bez. Cyanids beziehen — gegenstandslos, wenn man (wie ich es ja seit geraumer Zeit thue) die Blomstrand'schen Diazoformeln acceptirt. Ob man aber für die Umwandlung von labilen in stabile Modificationen die Annahme von Zwischenphasen für zulässig hält oder nicht (ebenfalls S. 678), ist für die Frage, ob Structur- oder Stereoisomerie vorliegt, vollkommen belanglos. Thatsächlich kennt man ja genug Beispiele (an welche Hr. Hantzsch nicht gedacht hat), welche zeigen, dass eine „labile" Verbindung in eine „stabile" Structurisomere „ohne Vermittlung dritter Körper" (vergl. S. 678) übergeht; ich führte bereits Rhodanäther, Cyanursäureäther, Diazobenzolsäure u. A. an.[1]) Es entbehrt daher keineswegs „jeder Analogie und jeder Wahrscheinlichkeit" (S. 668), wenn man die Isomerisation des labilen zum stabilen Diazobenzolcyanid auf eine Wanderung des Cyans von einem zum andern Stickstoffatom zurückführt. Oder betrachtet Hr. Hantzsch vielleicht

---

[1]) Weitere Beispiele für die „ohne Vermittlung dritter Körper" vor sich gehende Umwandlung einer Substanz in eine structurisomere hat Claisen in seiner neuesten, sehr interessanten Arbeit (Ann. Chem. 284, 245) mitgetheilt. Auch Band 285 bringt neue Beweise für die Unrichtigkeit der Hantzsch'schen Behauptung; man lese dort die Beobachtungen von Gutzeit bei Cumalinderivaten (S. 38) und von Freund bei Senfölabkömmlingen (S. 157 u. 180). Die Freund'schen Isomeren:

gehen unter Bedingungen in einander über, welche in auffälliger Weise an die Diazo- und Isodiazoverbindungen erinnern: das basische I geht in das nichtbasische II über (durch Erhitzen und) durch Alkalien, II aber wieder in I durch Säuren.

Wenn Hr. Hantzsch das liest, wird er vielleicht in der Sicherheit seiner Behauptungen etwas erschüttert werden.

auch Rhodanäther und Senföle oder Diazobenzolsäure und Nitranilin als Stereomere?

Ich komme also zu dem Resultat, dass der neueste Versuch des Hrn. Hantzsch, seine sterische Auffassung der Diazoverbindungen aufrecht zu erhalten, ebenso unglücklich ausgefallen ist, wie alle früheren. Meiner Ansicht nach besteht für Diazohaloïde[1]) ebenso wenig wie für andere Ammoniumsalze irgendwelche Veranlassung, in starrem und gelöstem Zustand verschieden constituirte Radicale anzunehmen. Diese die Sachlage unnütz complicirende und durch keine Thatsache gerechtfertigte Hypothese ist nicht nur unnöthig, sondern auch — wie ich zu zeigen versuchte — unzulässig.

Dass Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung neben Stickstoff nicht Chlorbenzol, sondern Phenol erzeugt, ist auch ohne die Hantzsch'sche Annahme als Folge der Massenwirkung verständlich und mag lediglich darauf beruhen, dass zunächst ein Zerfall in $C_6H_5 + N_2 + Cl$ eintritt, von welchen das erstere nicht durch die spärlich vorhandenen Chloratome, sondern die reichlich disponibeln Hydroxylgruppen beschlagnahmt wird. Analoge Vorgänge können natürlich auch in alkoholischer Lösung stattfinden. Diese Erklärung hat wohl bisher allen Chemikern genügt.

Hr. Hantzsch hält es für „kaum möglich, dass derselbe Complex $C_6H_5.N:N$, welcher mit Chlor ein neutrales Chlorid liefert, von derselben Structur mit OH ein Hydrat erzeugen soll, das Basen gegenüber als Säure functionirt." Ist indes nicht auch beispielsweise Bleihydroxyd stark basisch[2]) und gleichzeitig sauer? (Graham-Otto-Michaelis 2, 1182).

Vor allem aber ist Diazobenzol so wenig sauer, dass es kaum den Namen Säure verdient! Die Existenz eines Silbersalzes beweist nichts, denn ein solches geben auch Körper, welche Hr. Hantzsch gewiss nicht zu den Säuren rechnet, wie Hydrazone, Diazoamidoverbindungen etc. Die Lösungen der Alkalisalze des Diazobenzols sind aber selbst bei niederer Temperatur so zersetzlich, dass sie kaum anders als unter dem

---

[1]) Hrn. Hantzsch's Theorie bezieht sich ausschliesslich auf Diazohaloïde, so dass man nicht erfährt, ob er sie auch auf Nitrate, Sulfate etc. ausdehnt. Nimmt er auch 2 Sulfate an? $R.\ddot{N}$ und $R.\ddot{N}(SO_4H)$ $(OH).\ddot{N},H_2SO_4$? Wenn nicht, dann würden die Diazohaloïde den übrigen Diazosalzen bezüglich ihrer Structur isolirt gegenüber stehen; im entgegengesetzten Falle aber fragt man von Hrn. Hantzsch's Standpunkte aus, warum sich z. B. Tribromdiazobenzolsulfat (Silberstein, dies. Journ. [2] 27, 111) in trocknem und gelöstem Zustand so verschieden verhält vom Bromid. Ersteres lässt sich nach Silberstein „in trocknem Zustand aufbewahren, entwickelt aber mit angesäuertem Wasser gekocht Stickstoff. Hat Hr. Hantzsch alle diese Consequenzen seiner Theorie genügend bedacht?

[2]) Wenn auch wohl nicht ganz so stark wie Diazobenzol.

Schutz überschüssigen Alkalis bestehen können (Schraube und Schmidt, Ber. 27, 522). Das weis wohl Jeder, der einmal eine saure Diazolösung neutralisirt, bez. schwach alkalisirt hat. Die Acidität der Diazohydrate ist so gering, dass sie nach meiner Ansicht der Formel Alph. $\underset{\dot{O}H}{N}\vdots N$ durchaus nicht im Wege steht.[1]) Ich wüsste überhaupt keine Thatsache, von welcher man dies behaupten könnte.

Wenn Hr. Hantzsch „die Formel $R.\underset{\dddot{N}}{N}.OH(OMe)$ für unmöglich" erklärt, da „echte Ammoniumhydrate, also auch vor allem die Tetrazoliumhydrate (!) weder K- noch Ag-Verbindungen bilden," so vergisst er, dass wir hier ein ganz besonderes Ammoniumhydrat — meinetwegen ein „unechtes" — vor uns haben, welches nicht nach der gewöhnlichen Ammoniumschablone zu beurtheilen ist. Seine schwach sauren Eigenschaften stehen übrigens nicht einmal mit der Erfahrung im Widerspruch, da ein Ersatz von 3H durch ein N (auf diese Weise leitet sich ja Diazobenzolhydrat vom Phenylammoniumhydrat ab) auch sonst die Acidität des Moleküls erheblich steigert oder sogar erst hervorruft; man denke z. B. an CH_4 und $N\vdots CH$ oder an $CH_3.OH$ und $N\vdots C.OH$. Dass die Diazohydrate gleichwohl auch basischen Charakter haben, stimmt wiederum mit einer Erfahrungsthatsache überein, denn man weiss, dass ein mit höherer Valenzstufe auftretendes Element selbst dann dem Molekül stark basische Eigenschaften verleihen kann, wenn es seinerseits mit negativen Radicalen verbunden ist; ich brauche nur an die Jodoniumbasen, z. B. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4J \end{matrix}\!\!>\overset{III}{J}-OH$ zu erinnern.

---

[1]) Uebrigens hätte Hr. Hantzsch durch seine neueste Hypothese, selbst wenn sie im Uebrigen annehmbar wäre, die bisherigen Schwierigkeiten von seinem Standpunkt aus gar nicht einmal ganz aus dem Wege geräumt! Die Basicitätsunterschiede der normalen und Isodiazohydrate zeigen sich auch im Verhalten ihrer (schwach alkalischen) Lösungen; die der ersteren ist — im Gegensatz zu der letzteren — äusserst unbeständig. Nimmt Hr. Hantzsch nun in einer normalen Diazolösung die Moleküle $R.\underset{OH.\ddot{N}}{N}$ an, so muss er die Basicitätsunterschiede auf sterische Verschiedenheit $\left(\begin{matrix} R.\overset{+}{N} \\ .\ddot{N} \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} R.\overset{-}{N} \\ \ddot{N}. \end{matrix}\right)$ zurückführen, was er aber (nach meinem Vorgang) nicht mehr für zulässig hält. Nimmt er dagegen hydratisirte Moleküle $R.\underset{OH.\ddot{N},H_2O}{N}$ an, so ist er zu der von seinem Standpunkt aus „unmöglichen" Annahme gezwungen, dass „derselbe Complex, welcher mit Chlor ein neutrales Chlorid liefert, von derselben Structur mit OH ein Hydrat erzeugt, das Basen gegenüber als Säure functionirt."

Ein genau passendes Analogon für das Diazobenzolhydrat lässt sich eben nicht finden; soweit aber überhaupt Analogieen aus verwandten Gebieten herangezogen werden können, stimmen dieselben mit dem Verhalten der Ammoniumbase

$$C_6H_5.N:N$$
$$\dot{O}H$$

Diazobenzolhydrat

wohl überein — jetzt noch mehr als zur Entstehungszeit der Blomstrand'schen Formeln.

Ueber die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone;

von

K. Elbs und K. Schmitz.

Bei Gelegenheit der Untersuchung aromatischer Ketone hatte der eine von uns auch die Wirkung des von F. Krafft[1]) empfohlenen Reductionsgemisches — Zinkstaub und Eisessig — versucht und aus p-Tolylphenylketon, m-Xylylphenylketon und Pseudocumylphenylketon die entsprechenden Pinakone erhalten. Damals war es auf die Gewinnung der secundären Alkohole abgesehen, und deshalb wurde die genannte Beobachtung nicht weiter verfolgt. Inzwischen sind die Versuche wieder aufgenommen worden und haben zur Auffindung einer interessanten Gesetzmässigkeit geführt.

In Eisessiglösung werden durch Zinkstaub bei 100° nicht reducirt die fetten Ketone; ebenso wenig diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die Carbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaction beim Acetophenon und seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass eine Lösung des betreffenden Ketones in Eisessig mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub allmählich versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

1. Aceton bleibt nach zweitägiger Einwirkung des Reductionsgemisches unverändert.[2])

2. Ebenso verhält sich das Phenäthylmethylketon (Benzylaceton) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und

---

[1]) Ber. 16, 1715.

[2]) Die kräftiger reducirend wirkende Mischung von Zinkstaub und Kalilauge erweist sich beim Aceton gleichfalls wirkungslos.

3. das Dibenzylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$.

4. Acetophenon wird sehr langsam und unvollständig in sein Pinakon $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).CH_3\\ |\\ C_6H_5.C(OH).CH_3\end{matrix}$ verwandelt; bei mehrfach wiederholter Einwirkung des Reductionsmittels auf das unverändert gebliebene Keton wird jedoch schliesslich die Reaction vollständig.

5. Aus Benzophenon entsteht im Verlauf einiger Stunden Benzpinakon $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).C_6H_5\\ |\\ C_6H_5.C(OH).C_6H_5\end{matrix}$.

6. Sehr leicht erhält man aus Phenyl-p-Tolylketon $C_6H_5.\overset{(1)}{C}O.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3$ das Pinakon $\begin{matrix}C_6H_5.\overset{(1)}{C}(OH).C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3\\ |\\ C_6H_5.\underset{(1)}{C}(OH).C_6H_4.\underset{(4)}{C}H_3\end{matrix}$.

Ferner aus:

7. Phenyl-m-Xylylketon $C_6H_5.\overset{(1)}{C}O.C_6H_3\overset{(2.4)}{(CH_3)_2}$.

8. Phenylpseudocumylketon $C_6\overset{(1)}{H}_5.CO.C_6\overset{(2.4)}{H}_2(CH_3)_3$ und

9. Phenyl-α-Naphtylketon $C_6H_5.\overset{(1)}{C}O.C_{10}\overset{(2.4.5)}{H}_7$ die entsprechenden Pinakone. Ganz besonders rasch geht die Bildung der Pinakone vor sich bei einigen substituirten Benzophenonen, nämlich beim:

10. p-Oxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4OH$,

11. p-Aethoxybenzophenon $C_6\overset{(1)}{H}_5.CO.C_6\overset{(4)}{H}_4OC_2H_5$ und

12. p-Oxybenzophenonbenzoat $C_6\overset{(1)}{H}_5.CO.C_6\overset{(4)}{H}_4.OOC.C_6H_5$.

Die durch unsere Versuche festgestellte Gesetzmässigkeit giebt das Mittel an die Hand, durch einen einfachen Reductionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig nachzuweisen, ob ein Keton seine Carbonylgruppe unmittelbar an einen aromatischen Kern gebunden enthält oder nicht.

Wir sind mit der vergleichenden Untersuchung einer Reihe solcher aromatischen Pinakone beschäftigt und werden später eingehend darüber berichten.

Giessen, im Mai 1895.

Berichtigung.

S. 303, Capitel VI Z. 4 lies $CH_3.(CHBr)_3CH_3$ statt $CH_3.(CHBr_2)_2CH_3$.

Geschlossen am 6. Juni 1895.

1895. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 51.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Inhalt.

Seite

Al. Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloidsubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe 533

St. von Niementowski: Synthesen von Chinazolinverbindungen 564

R. v. Rothenburg: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese (Herrn F. Stolz zur Antwort) 572

Derselbe: Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Herrn L. Knorr zur Antwort) 574

Derselbe: Ueber chemische Aequivalenz 577

Derselbe: Zur Kenntniss der Phtaleinschmelze 578

R. Walther: Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen (2. Mittheilung) 581

Eug. Bamberger: Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloide (XXII. Mittheilung über Diazokörper) 585

K. Elbs u. K. Schmitz: Ueber die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone 591

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Im Verlage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig ist soeben erschienen und sei ausdrücklich darauf hingewiesen:

Jahrbuch der organischen Chemie

herausgegeben von

Gaetano Minunni

(Palermo).

I. Band:

Die Litteratur des Jahres 1898 enthaltend.

Mit einem Vorworte von Prof. Dr. E. von Meyer.

XIV u. 382 Seiten gr. 8°. Preis 18 Mark.

Den ausführlichen Prospekt, welcher dem vorliegenden Heft dieser Zeitschrift sowie den Berliner Berichten beiliegt, bitte ich nicht unbeachtet zu lassen.

Soeben erschien:

JAHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

Inhalt

Seite

Al. Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und halondehaltiger Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe 539

St. von Niementowski: Synthesen von Chinazolinverbindungen 564

R. v. Rothenburg: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese (Herrn F. Stolz zur Antwort) 572

Derselbe: Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Herrn L. Knorr zur Antwort) 574

Derselbe: Ueber chemische Aequivalenz 577

Soeben erschien:

JAHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

GAETANO MINUNNI
PALERMO

ERSTER JAHRGANG 1893

MIT EINEM VORWORT VON ERNST VON MEYER

XIV und 882 Seiten gr. 8. Preis Mark 18.—

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER)
1895

Zur Einführung.

Beim ersten Erscheinen dieses Jahrbuches der organischen Chemie wird sich dem Leser die Frage aufdrängen, ob ein Bedürfnis nach einem solchen litterarischen Hilfsmittel vorliegt, namentlich ob die gesonderte Behandlung der organischen Chemie in einem jährlich wiederkehrenden Berichte geboten ist. Erwägt man die ungeheuere, rasch wachsende Ausdehnung dieses Gebietes, die Schwierigkeit, dasselbe auch nur in seinen wichtigsten Teilen zu beherrschen, so wird die Bejahung obiger Fragen fast selbstverständlich.

Herr Professor Minunni in Palermo hat es unternommen, durch ein Jahrbuch, das als Repertorium aller, der organischen Chemie zugehörenden neu beobachteten Thatsachen, der Ergebnisse des Versuchs, wie der Spekulation dienen soll, einem fühlbaren Mangel abzuhelfen: für den Einzelnen eine Riesenarbeit! Denn es galt, das in zahllosen Zeitschriften zerstreute, gewaltige Material zu sammeln, kritisch zu ordnen und so zu beherrschen, bez. zu verarbeiten, daß entsprechend der Wichtigkeit der so verschiedenartigen Gegenstände Bericht darüber erstattet wurde. — So liegt denn als Frucht emsigster Arbeit ein stattlicher Band für das Jahr 1893 von mehr als 50 Bogen vor.

Der Verfasser hat seine Aufgabe in vortrefflicher Weise gelöst. Die Einteilung des weitschichtigen Materials ist der von Beilstein in seinem bekannten Handbuch benutzten sehr ähnlich, die Übersichtlichkeit eine geradezu überraschende. Infolgedessen findet man sich sehr schnell zurecht, auch im Bereiche komplizierter Verbindungen, z. B. der Kohlenhydrate, der Naphtalinderivate, Farbstoffe verschiedenster Art, Terpene, der Abkömmlinge von Pyridin, Chinolin, überhaupt der heterocyklischen Verbindungen, die sich in neuerer Zeit besonders eingehender Bearbeitung erfreuen. Über jede in Betracht kommende Verbindung findet man das Wichtigste präzis und klar angegeben, so daß eine sichere Orientierung möglich ist, ohne das Original heranzuziehen.

Berücksichtigt man, daß nicht nur praktisch wichtige Einzelnheiten, wie Darstellungsmethoden, Eigenschaften, chemisches Verhalten der Körper, sondern auch allgemeine Erfahrungen und

Ergebnisse, z. B. Regeln in betreff der Bildungs- und Zersetzungsweisen, typische Reaktionen, Konstitutionsfragen u. a. übersichtlich, bei einzelnen Gruppen sehr eingehend erörtert sind, so muß man den hohen Wert des Jahrbuchs der organischen Chemie freudig anerkennen. Derselbe wird durch ein ausführliches Register, sowie die sorgfältige Berücksichtigung der Patentlitteratur noch wesentlich erhöht.

Gelingt es Herrn Minunni das Jahrbuch für 1894 noch in diesem Jahre zu veröffentlichen — wie mit Hilfe von mehreren geeigneten Mitarbeitern bestimmt zu erwarten ist — und das für 1895 im Sommer des nächsten Jahres erscheinen zu lassen, so wird die Summe von Vorteilen, die dieses Werk an sich bietet, erheblich vergrößert werden. Der Wunsch eines solchen Gedeihens und einer entsprechend freundlichen Aufnahme sei dem Jahrbuche, das für alle Lehrer der Chemie, Laboratoriumsvorstände und Fabrikchemiker, sowie ältere Studierende höchst brauchbar und wertvoll ist, als Geleit mit auf den Weg gegeben.

Dresden, 1. Mai 1895. **Ernst von Meyer.**

Vorwort.

In dem Jahrbuche, dessen ersten Jahrgang ich dem wissenschaftlichen Publikum übergebe, habe ich den Versuch gewagt, die in zahlreichen Fachzeitschriften verstreuten Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie in möglichst gedrängter Form zusammenzustellen.

Um die denkbar größte Übersichtlichkeit zu erzielen und den Leser in den Stand zu setzen, sich über die Fortschritte aller Teile der organischen Chemie rasch und sicher informieren zu können, habe ich das überreiche Material in ähnlicher Weise wie in den neueren allgemein benutzten Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie geordnet.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Daß ein solches Jahrbuch einem fühlbaren Bedürfnis entgegenkommt, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden: es ist ein unentbehrliches Supplement zu den schon vorhandenen Werken über organische Chemie.

Inwiefern es mir gelungen ist, die mir gestellte Aufgabe zu lösen, muß ich dem Urteil meiner verehrten Fachgenossen überlassen. An dieser Stelle sei mir jedoch gestattet hervorzuheben, daß ich meine Arbeit mit der größten Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführt und fast immer die Originalquellen benutzt habe. Auf die Richtigkeit der Zahlenangabe wurde besondere Sorgfalt verwendet.

In Bezug auf die Litteratur habe ich nach möglichster Vollständigkeit gestrebt. Wenn mir dennoch einige Körper resp. Arbeiten entgangen sein sollten, so möge die große Menge der zu bewältigenden Litteratur dieses Fehlen entschuldigen.

Von Abhandlungen theoretischen Inhaltes wurde in der Regel nur die Überschrift angeführt, während die deutsche Patentlitteratur sorgfältig berücksichtigt wurde. Ein ausführliches Sachregister wird die Benützung des Jahrbuches wesentlich erleichtern.

Der zweite Jahrgang, für den ich geeignete Mitarbeiter gewonnen habe, wird Mitte nächsten Winters erscheinen, und werde ich die Bearbeitung der folgenden Jahrgänge noch mehr zu beschleunigen suchen. Um dieses Ziel leichter erreichen zu können und gleichzeitig das Jahrbuch möglichst vollständig zu machen, erlaube ich mir an die Herren Fachgenossen die Bitte zu richten, von den von ihnen veröffentlichten Arbeiten Separatabzüge mir recht frühzeitig zusenden zu wollen, auch dann, wenn die Arbeiten in den von mir berücksichtigten Zeitschriften erscheinen.

Die folgenden Jahrgänge werden auch eine Bücherschau enthalten.

Möge das Jahrbuch den Zweck, den ich im Auge habe, erfüllen, und sich recht viele Freunde erwerben.

Palermo, Ende April 1895.

Gaetano Minunni.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

I. Fettkörper oder Methanderivate.

Seite

1. Kohlenwasserstoffe 1
   A. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 1
   B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 2
   C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} 4
2. Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe 6
   A. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 6
   B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 10
   C. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} 11
3. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 11
   A. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 11
   B. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 17
4. Alkohole 17
   A. Grenzalkohole $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}.OH$ 17
   B. Alkohole $C_nH_{2n}O = C_nH_{2n-1}.OH$ 21
   C. Alkohole $C_nH_{2n-2}O = C_nH_{2n-3}.OH$ 22
   D. Zweiwertige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$ 25
   E. Dreiwertige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ 26
   F. Vierwertige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ 26
   G. Fünfwertiger Alkohol 28
5. Äther 28
   A. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ 30
   B. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ 32
   C. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ 32
6. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole 33
   A. Sulfide und Sulfone 33
   B. Sulfinsäuren und Sulfonsäuren 35
7. Ester der Mineralsäuren 37
   A. Schwefelsäureester 37
   B. Borsäureester 38
8. Amine 38
   A. Amine $C_nH_{2n+3}N$ 39
   B. Ungesättigte Amine 45
9. Aldehyde 46
   A. Aldehyde $C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$ 46

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Seite

B. Aldehyd $C_nH_{2n-2}O$ 52
C. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O$ 53
D. Dialdehyde 54

10. Ketone 54

A. Ketone $C_nH_{2n}O = (C_nH_{2n+1})_2CO$ 54
B. Ketone $C_nH_{2n-2}O$ 65
C. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ 66
D. Keton $C_nH_{2n-6}O$ 66
E. Ketone mit zwei Atomen Sauerstoff 67
F. Keton mit drei Atomen Sauerstoff 70
G. Ketone mit vier Atomen Sauerstoff 70

11. Hydrazine 71

12. Hydroxylamin und Derivate desselben 78

13. Fettsäuren 85

14. Mehrbasische Säuren 112

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ 112
B. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ 128
C. Säure $C_nH_{2n-10}O_{12}$ 129

15. Ungesättigte Säuren 129

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ 133
B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ 138
C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ 140
D. Säure $C_nH_{2n-8}O_8$ 144

16. Ketonsäuren 144

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ 145
B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ 154
C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ 161
D. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ 163
E. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$ 167
F. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ 167

17. Kohlensäurederivate 168

A. Amidderivate der Kohlensäure 170
B. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure 182
C. Harnsäuregruppe 186

18. Oxysäuren 194

A. Säuren $C_nH_{2n}O_3$ 196
B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ 199
C. Säure $C_nH_{2n-4}O_3$ 199
D. Säuren $C_nH_{2n}O_4$ 199
E. Säure $C_nH_{2n-4}O_4$ 202
F. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ 202
G. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ 205
H. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ 205
J. Säuren $C_nH_{2n}O_6$ 209
K. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ 211
L. Säure $C_nH_{2n}O_7$ 215
M. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ 215
N. Säure $C_nH_{2n-4}O_7$ 216
O. Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$ 218
P. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$ 220

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Seite

19. Cyanverbindungen 221
Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ 228
Ungesättigte Nitrile 233
Nitril der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ 234
Amidderivate des Cyans 234
Imidoäther, Amidine und Amidoxime 235

20. Kohlenhydrate 237
A. Pentosen 247
B. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$ 254
C. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$ 257
D. Cellulosegruppe, $(C_6H_{10}O_5)_x$ 261

21. Übergang zu den aromatischen Verbindungen 274
A. Trimethylenderivate und verwandte Körper 274
B. Tetramethylenderivate 275
C. R-Pentenderivate 276
D. Pentamethylenderivate 280
E. Heptamethylenderivate 284

II. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

1. Kohlenwasserstoffe 288
A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 288
B. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-8} 293
C. Wasserstoffadditionsprodukte des Benzols und seiner Homologen 293

2. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 294
A. Chlorderivate 294
B. Bromderivate 297
C. Jodderivate 298
D. Jodidchloride 300
E. Jodosoverbindungen 301
F. Jodoverbindungen 304
G. Fluorderivate 305

3. Nitrosoderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 306

4. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 306
A. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 306
B. Nitroderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} 309

5. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 309
A. Sulfinsäuren 309
B. Sulfonsäuren 311

6. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe 316
A. Primäre Monamine 319
B. Sekundäre Monamine 350
C. Tertiäre Monamine 355
D. Diamine 359
E. Polyamine 373

7. Diazo- und Azo-Verbindungen 375
A. Diazoverbindungen 375
B. Diazoamidoverbindungen 385

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Seite
C. Azoverbindungen . . . 387
D. Azoxyverbindungen . . . 395
E. Azofarbstoffe . . . 395
8. Hydrazinverbindungen . . . 408
A. Primäre Hydrazine . . . 408
B. Sekundäre Hydrazine . . . 421
C. Hydrazoverbindungen . . . 423
9. Phenole . . . 423
A. Einwertige Phenole . . . 424
B. Zweiwertige Phenole . . . 448
C. Dreiwertige Phenole . . . 457
D. Vierwertiges Phenol . . . 460
10. Alkohole . . . 462
11. Thiophenole und Selenverbindungen . . . 462
12. Aldehyde . . . 466
13. Ketone . . . 476
Diketone . . . 483
Tetraketon . . . 486
Anhang: Derivate des Δ_2-Keto-R-hexens . . . 487
14. Chinone . . . 488
15. Säuren . . . 492
A. Einbasische Säuren . . . 493
B. Mehrbasische Säuren . . . 515
C. Oxysäuren . . . 522
D. Aldehydsäuren . . . 537
E. Ketonsäuren . . . 538
F. Chinoncarbonsäuren . . . 542
16. Diphenylgruppe . . . 543
17. Diphenylmethanderivate . . . 545
Diphenylmethanfarbstoffe . . . 552
18. Triphenylmethanderivate . . . 554
Triphenylmethanfarbstoffe . . . 557
19. Dibenzylgruppe . . . 562
20. Naphtalingruppe . . . 574
A. Kohlenwasserstoffe . . . 575
B. Halogenderivate . . . 578
C. Nitroderivate . . . 579
D. Schwefelderivate . . . 579
E. Amidoderivate . . . 583
F. Phenole . . . 591
G. Ketone und Chinone . . . 600
H. Säuren . . . 602
21. Anthracen- und Phenanthrengruppe . . . 606
Anthracenfarbstoffe . . . 608
Anhang: Acenaphtengruppe . . . 616
22. Inden- und Hydrindengruppe . . . 617
23. Derivate sauerstoffhaltiger Kerne . . . 621
A. Furfurangruppe . . . 621
B. Cumarongruppe . . . 625
C. Xanthongruppe . . . 625

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

	Seite
24. Thiophengruppe	626
25. C-N-O—Ringe	628
A. Oxazolverbindungen	628
B. Isoxazolverbindungen	630
C. Indoxazengruppe	630
D. Oxazinderivate	631
E. Oxybiazoline und Oxybiazolone	632
F. Azoxaziuverbindungen	633
26. C-N-S-Ringe	634
A. Thiazolverbindungen	634
B. Penthiazoline	635
C. Thiobiazolinverbindungen	636
27. Kohlenstoff-Stickstoff-Ringe	636
A. Pyrrolgruppe	636
B. Pyridingruppe	638
C. Indolgruppe	646
Anhang: Isoindolgruppe	652
D. Chinolingruppe	653
E. Isochinolingruppe	670
F. Acridingruppe	676
Acridinfarbstoffe	680
Anhang: Carbazol; Phenanthridon; α_1-Methyl-$\alpha\gamma$-diketolilolidin	681
G. Pyrazolgruppe	683
Anhang: Glyoxalingruppe	698
H. Pyrazingruppe	699
Anhang: Pyridazolongruppe; Miazine; Hippuroflavin	711
I. Indazole und Isindazole	714
K. Benzimidazole	715
L. Phtalazingruppe	721
Anhang: Benzo-(3)-Phenylpyridazolon; Octohydro.1.8.naphtyridin	724
M. Chinazoline (1,3-Diazine, Phenmiazine)	725
N. Chinoxaline	730
O. Phenazingruppe	731
Anhang: Tolazon; Phenantroline	741
P. Triazolgruppe	742
Anhang: Diphenylacitetrahydrotriazin; Derivate des Kyanidins; α-Phentriazylphenylketon; Azimidobenzoësäure; Amidoazimidobenzol	745
Q. Tetrazolderivate	746
Anhang: Tetrazinderivate	748
28. Terpene und Campher	749
Ätherische Öle	770
Harze	773
29. Alkaloïde	774
30. Glykoside, Bitterstoffe und indifferente Stoffe	800
A. Glykoside	800
B. Bitterstoffe und indifferente Stoffe	802
Anhang: Farbstoffe, Albuminate etc.	809
Metallorganische Verbindungen	813
Autorenregister	815
Sachregister	880
Verzeichnis der deutschen Reichspatente	880

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge

herausgegeben von **E. von Meyer**

Preis für den ganzen Jahrgang von 24 Heften Mark 24.—

Begründet von **O. L. Erdmann** als Journal für techn. und ökonom. Chemie, 18 Bände 1828—1833, fortgeführt als

Journal für praktische Chemie von **O. L. Erdmann, Schweigger-Seidel, Marchand, Werther** Band 1—108, 1834—1869.

— Neue Folge, herausgegeben von **Kolbe** und **E. v. Meyer** seit 1877, von 1885 an von **E. v. Meyer** allein.

Das Journal für praktische Chemie ist für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker ebenso unentbehrlich wie die „Berliner Berichte" und „Liebigs Annalen". Es enthält nur Originalarbeiten und hat sich seinen freieren Ton zu bewahren gewusst.

Vollständige Exemplare von Anfang des Bestehens an sind noch zu haben, besonders sei darauf hingewiesen, dass durch Neudruck einiger Bände die Neue Folge (1870 ff.) wieder komplett zu haben ist.

Lehrbuch der Experimentalphysik

von

Dr. E. von Lommel

Professor der Physik an der Universität München.

Zweite Auflage.

XII, 550 Seiten gr. 8° mit 430 Abbildung. 1894.
Geh. Mark 6.40, geb. Mark 7.20.

Das „Lehrbuch der Experimentalphysik" ist bestrebt, die Grundlehren der Physik, ohne weitläufige mathematische Entwickelungen, dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse gemäss allgemein verständlich darzustellen. Unter Anknüpfung an alltägliche Erfahrungen und leicht anzustellende Versuche sind die Thatsachen überall zum Ausgangspunkte gewählt. Der (grösser gedruckte) Haupttext bildet für sich einen zusammenhängenden Lehrgang, zu dessen Verständnis, welches durch zahlreiche in den Text gefügte Abbildungen unterstützt wird, die elementarsten mathematischen Kenntnisse genügen.

Die Darstellung ist immer anziehend und klar. So reich die Litteratur nach dieser Seite hin ist, war doch ein wirklich brauchbares Buch über die ganze Physik unter Berücksichtigung der neuen Forschungen aus dem Gebiete der Elektricität ein Bedürfnis.

Anleitung zum Glasblasen

von

H. EBERT,

o. Professor der Physik an der Universität Kiel.

2. völlig umgearbeitete Auflage.

VIII, 112 Seiten 8° mit 58 Figuren Mark 2.—.

Das vorliegende Buch, dessen erste Auflage schon allseitigen Beifall fand, ist durch seine Umgestaltung für den Gebrauch bei Physikern und Chemikern noch viel praktischer geworden als es früher war.

Es stellt jetzt einen in fünf Übungsstufen zerfallenden, vom Einfachen zum Schwierigeren aufsteigenden Unterrichtskursus im Glasblasen dar, der möglichst alles dasjenige umfasst, was im Laboratorium an Glasbläserarbeiten zur Verwendung kommt. Die zahlreichen alten und neuen Abbildungen und der sehr billige Preis sichern ihm eine dauernde Beachtung aller in Physik und in Chemie Arbeitender.

Gefl. hier abzutrennen.

Bestellzettel.

An die Buchhandlung .....

.....

.....

(Wo keine Buchhandlung am Platze, liefert die Verlagsbuchhandlung gegen Vorhereinsendung des Betrages die gewünschten Bücher portofrei).

Bibliothek
für
Nahrungsmittel-Chemiker

herausgegeben

unter Förderung von

Prof. Dr. **Geissler** (Dresden), Prof. **E. Hanausek** (Wien), Prof. Dr. **Medicus** (Würzburg), Geheimrat Dr. **K. Thiel** (Darmstadt)

und unter Mitwirkung von

Dr. **P. Kulisch** (Geisenheim), Dr. **Mayrhofer** (Mainz), Dr. **Carl Müller** (Berlin), Dr. **E. Prior** (Nürnberg), Dr. **H. Röttger** (Würzburg), Dr. **U. Weigmann** (Kiel), Dr. **E. Wernicke** (Berlin), u. Sanitätsrat Dr. **A. Würzburg** (Berlin).

Band 1. **Würzburg, Dr. A., Die Nahrungsmittel-Gesetzgebung** im Deutschen Reiche und in den einzelnen Bundesstaaten. XIV, 372 Seiten. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

Band 2. **Röttger, Dr. H., Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie.** XII, 467 Seiten. 1894. Mark 7.—, geb. Mark 7.75.

Band 3. **Mayrhofer, Dr. J., Instrumente und Apparate zur Nahrungsmittel-Untersuchung.** XII, 324 Seiten mit 158 Abbildungen. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

Band 4. **Ephraim, Dr. Jul., Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel.** VIII, 322 Seiten. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

Weitere Bände in Vorbereitung.

Aus dem Verlage von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig bestelle:

.....**Jahrbuch der organ. Chemie**, herausg. v. G. Minunni, I. Band, Mark 18.—.

Ferner:

.....

.....

Ort und Datum: Name:

.....

Soeben erschien:

ANLEITUNG

ZUM

GLASBLASEN.

Von

Dr. H. EBERT,

o. Professor der Physik an der Universität Kiel.

VIII u. 104 Seiten 8° mit 58 in den Text gedruckten Figuren.

ZWEITE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE.

PREIS 2 MARK.

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER).

Vorwort.

Das in zweiter, völlig umgearbeiteter Auflage vorliegende Büchlein schloss sich in seiner ersten Auflage an das von Herrn Shenstone herausgegebene Buch „Methods of glass-blowing“ an. Vielfache Erfahrungen beim eigenen Arbeiten und beim Unterweisen Anderer, schätzbare Winke und Rathschläge Befreundeter und der Wunsch, eine strenger systematische Unterweisung im Glasblasen zu geben, führten zu einer völligen Neugestaltung des Buches. Dasselbe stellt jetzt einen in fünf Uebungsstufen zerfallenden, vom Einfachen zum Schwierigeren aufsteigenden Unterrichtscursus im Glasblasen dar, der möglichst alles Dasjenige umfasst, was im Laboratorium an Glasbläserarbeiten täglich zur Verwendung kommt. Durch knappe Darstellung und übersichtliche Anordnung konnte der Inhalt des Buches erheblich gesteigert werden, ohne den früheren Umfang wesentlich zu überschreiten.

Wie wichtig, Zeit und Kosten ersparend, eine wenn auch nur flüchtige Bekanntschaft mit den Kunstgriffen des Glasblasens ist, braucht hier nicht nochmals hervorgehoben zu werden; nur daran sei erinnert, dass das Glasblasen bei richtiger Anleitung zu den leichtesten und dabei dankbarsten manuellen Fertigkeiten gehört, welche man sich aneignen kann. Bei der immer grösseren Bedeutung, welche für den Physiker wie den Chemiker elektrochemische Arbeiten, elektrische Entladungserscheinungen in gasverdünnten Räumen für Beleuchtungszwecke u. s. w., gewinnen, ist das Einschmelzen von Elektroden, das Herstellen von einfachen Vacuumapparaten ebenso wichtig, wie die anderen praktischen

Uebungen, auf welche bei der Ausbildung in den Laboratorien Zeit verwendet wird und über die eine ausgedehnte Litteratur existirt.

Besondere Anregung verdanke ich den Herren Professoren Eilh. Wiedemann in Erlangen, Schuller in Budapest und den Herren Glasbläsern Götze in Leipzig, Hildenbrand in Erlangen und Dr. Kiss in Budapest. Einige Winke konnte ich vor der Drucklegung noch dem jüngsterschienenen, in seiner ganzen Anlage sonst von dem vorliegenden gänzlich verschiedenen Buche von Djakonow und Lermantoff entnehmen.

Der Verlagshandlung bin ich besonders für das bereitwillige Entgegenkommen bei der Anfertigung der zahlreichen neuen Figuren zu Dank verpflichtet.

Kiel, April 1895.

H. Ebert.

Inhalt.

Seite

Ausrüstung des Glasbläsers 1
I. Hilfsvorrichtungen zum Glasblasen 1
1. Die Gebläselampen 1
a) Die Oelgebläselampe 2
b) Einfache, leicht selbstanzufertigende Gasgebläselampe 3
c) Die gewöhnliche Gasgebläselampe 4
d) Gebläselampe mit gleichzeitiger Regulirung von Gas- und Luftzufluss 5
2. Die Gebläse 5
a) Der einfache Blasebalg 5
b) Das Wassertrommelgebläse 6
c) Das Wasserstrahlgebläse 7
3. Der Arbeitstisch 8
4. Hilfsinstrumente 9
a) Das Glasmesser 9
b) Hilfsflammen 10
c) Verschiedene Utensilien 10
II. Das Glasmaterial 12
1. Die gebräuchlichsten Glassorten 12
a) Das leicht schmelzbare Natronglas („Thüringer Glas“) 12
b) Das leicht schmelzbare Bleiglas („Flintglas“) . . 13
c) Das schwer schmelzbare Kaliglas („Böhmisches Glas“) 13
d) Das Jenenser Normalglas 13
e) Das Uranglas 14
2. Prüfung des Glases 15
a) Aeusserliche Merkmale 15
b) Verhalten vor der Gebläseflamme 15
c) Chemische Probe 16
Erste Uebungsstufe: Die einfachsten Handgriffe beim Arbeiten mit Glas 17
1. Reinigen einer Röhre 17
2. Schneiden von Glasröhren und Glasstäben 18
a) Brechen von Röhren 20
b) Absprengen von Röhren 21
α) Absprengen durch direkte Flammenwirkung . 21
β) Absprengen mittels eines heissen Glastropfens oder mittels Sprengkohle 21

Seite

γ) Absprengen durch einen heissen Glasfaden . 22
δ) Absprengen mittels eines Drahthakens . . . 23
ε) Absprengen durch einen brennenden Faden . 23
ζ) Absprengen zwischen Papierwülsten 24
η) Absprengen durch einen galvanisch glühenden Platindraht 24
3. Biegen von nicht zu weiten Glasröhren in der russenden Flamme 24
4. Die Flammen der Gebläselampe 27
a) Die Stichflamme 27
b) Die Besen- oder Brauseflamme 29
c) Die russende Flamme 30
5. Das Anwärmen des Glases 31
6. Das Kühlen erhitzten Glases 32
Zweite Uebungsstufe: Uebungen mit einer Hand 33
1. Runden von Röhrenenden 34
2. Rändern (Umkröpfen, Börteln) von Röhrenenden . 35
a) Verdicken des Randes 35
b) Umlegen des Randes nach Aussen 35
3. Schliessen eines Endes einer engen Röhre. . . . 36
Uebung: Herstellung kleiner Glaseimerchen . . 36
4. Aufblasen einer Kugel am Ende einer Biege- oder Capillarröhre 37
Uebung: Anfertigen von Präparatgläschen . . 38
Uebung: Aufblasen von Thermometerkugeln . 38
5. Anfertigen sehr kleiner Kugeltrichter 38
6. Das Oeffnen von Röhren 39
7. Anblasen eines kurzen Tubulus an ein weites Gefäss 40
Dritte Uebungsstufe: Einfache Arbeiten mit beiden Händen 41
1. Zusammenfallenlassen von Röhren 41
2. Ausziehen von Röhren 41
Uebung: Zuschmelzen von Verbrennungsröhren 42
3. Schliessen von weiten Röhren an einem Ende . . 43
Uebung: Anfertigen von Reagenzgläsern. . . . 45
Uebung: Herstellen von Manometern und Heberbarometern; Auskochen von Röhren . . . 46
4. Verengen oder Verschliessen der inneren Bohrung 46
5. Aufblasen von Kolben oder Glaskugeln 47
a) Aufblasen einer Kugel in der Mitte einer Röhre . 47
α) Kleinere Kugeln 47
β) Grössere Kugeln 48
γ) Kugelförmige Erweiterungen in Capillaren . . 48
b) Aufblasen einer Kugel am Ende einer weiteren Röhre 48
Uebung: Anfertigen von grösseren Kugeltrichtern 51

Seite

6. Erweitern von Röhren in der Mitte 52
7. Conaxiales Aneinanderschmelzen von Röhren . . 52
a) Aneinanderschmelzen zweier Röhren von gleichem Durchmesser 53
α) Biegeröhren 53
β) Blaseröhren 54
γ) Sehr enge Röhren 54
δ) Capillaren 55
b) Das Aneinandersetzen zweier Röhren von ungleichem Durchmesser 55
Uebung: Herstellung eines Quecksilbertropfglases nach Heerwagen 56
8. Seitliches Ansetzen von Röhren 57
a) Seitliches Ansetzen einer Biegeröhre an eine weite Röhre, eine Glaskugel oder einen Glaskolben . . 57
b) Herstellung von T-Stücken 58
c) Herstelluug von V-förmigen Gabelungen 59
Uebung: Anfertigen von Zerstäubern 59
Uebung: Anfertigen von Bunsenbrennern aus Glas 60
Uebung: Zuschmelzen eines Gefässes, in dem ein Gasüberdruck herrscht (nach A. Richardson) 61

Vierte Uebungsstufe: Besondere Uebungen und Herstellung zusammengesetzter Apparate 62
1. Biegen weiter Röhren in der Gebläseflamme; Herstellung von V- und U-Röhren und von Spiralröhren 62
a) Herstellung von V- und U-Röhren 63
b) Herstellung von Spiralröhren 63
2. Doppellöthungen 64
a) Ineinanderschmelzen zweier Röhren 64
b) Einschmelzen einer Röhre in eine Kugel 67
Uebung: Zusammenblasen einer Wasserstrahlluftpumpe 68
3. Einsetzen von Elektroden 68
a) Einkitten von Elektroden 68
b) Einschmelzen von Platindrähten ohne Einschmelzglas 69
Uebung: Herstellung von Normalelementen und Fulguratoren 71
c) Einschmelzen von Platindrähten mittels Einschmelzglases 72
Uebung: Herstellung von Eudiometern 74
4. Aneinanderschmelzen der einzelnen Theile grosser unhandlicher Apparate 75
5. Anfertigung von Glasstopfen 77
Uebung: Herstellung eines Apparates zur Elektrolyse von A. W. v. Hofmann 79

Inhalt.

Seite

Fünfte Uebungsstufe: Anfertigung von Vacuumapparaten . 80

I. Die Vacuumröhren 80

1. Herstellung elektrodenloser Vacuumräume und Vacuumröhren 81

2. Anfertigung von Geissler'schen Röhren 82

a) Einf. Geissler'sche Röhre mit eingekitteten Elektroden 82

b) Einfache Geissler'sche Röhre mit eingeschmolzenen Elektroden 83

c) Complicirtere Geissler'sche Röhre 83

Uebung: Herstellung einer einpoligen Tesla-Glühlampe 85

II. Hilfsvorrichtungen bei Vacuumarbeiten 85

1. Schliffe 85

a) Gewöhnliche Form 85

b) Schliffe mit Quecksilberdichtung 88

α) Einfache Form 88

β) Napfschliffe 88

γ) W. A. Kahlbaum's Normalschliffe 89

2. Hähne 89

a) Hähne mit Quecksilberdichtung 90

α) Der Cetti'sche Hahn 90

β) Der Eiloart'sche Hahn 90

γ) Der Gimmingham'sche Hahn 90

δ) Der Kahlbaum'sche Hahn 91

3. Vacuumverbindungen 91

a) Luftdichte Verbindungen 91

b) Federnde Zwischenstücke (Kundt-Warburg'sche Feder) 92

c) Quecksilberabschlüsse 94

α) Einfache Form 94

β) Abschluss mit Luftfalle 94

γ) Cornu's Wasserstoffapparat 95

Uebung: Herstellung einer Ebert'schen Luminescenzlampe 97

Anhang 98

1. Aetzen auf Glas 98

2. Graduiren und Calibriren von Röhren 98

a) Graduirung nach beliebigem Längenwerth . . . 99

b) Graduirung nach bestimmtem Längenwerth . . . 99

α) Scalenübertragung mittels Stangenzirkels . . 99

β) Scalenübertragung mittels Schiebers 100

γ) Scalenübertragung mittels Theilmaschine . . 101

c) Graduirungen nach Volumenwerthen (Calibriren von Messröhren) 101

Correction wegen Rundung der Quecksilberkuppe . . 102

3. Herstellung der feinsten Glas- und Quarzfäden . 103

Stimmen der Presse über die erste Auflage des Buches.

Zeitschrift für Instrumentenkunde. Bislang fehlte es vollständig an einer Unterweisung für Glasbläser und es ist kaum fraglich, dass sich das Werkchen viele Freunde erwerben wird, zumal es nicht allein zweckmässig angeordnet und fasslich geschrieben, sondern auch wohl im Stande ist, als gute Grundlage zum Selbsterlernen zu dienen. Nebenbei enthält es eine Menge von kleinen praktischen Kunstgriffen, ohne welche man bei einem fast allein auf Übung und Handfertigkeit beruhenden Verfahren nicht auskommen kann.

Centralblatt für Elektrotechnik. Die vorliegende Anleitung giebt in zweckmässiger Aufeinanderfolge, vom Leichten bis zum Schweren fortschreitend, die nöthige Anweisung. Wir empfehlen die kleine Schrift bestens der Beachtung der interessirten Kreise.

Der Naturforscher. Da in der deutschen Literatur bisher ein praktischer Leitfaden zur Erlernung des Glasblasens nicht vorhanden war, und Physikern wie Chemikern erhebliche Vortheile aus der Kenntniss desselben erwachsen, so kann man das Erscheinen eines solchen Leitfadens nur mit Freuden begrüssen, die deutsche Ausgabe ist keine einfache Uebersetzung des englichen Originals. Der Herausgeber hat sich vielmehr bemüht, das Werk nach mehreren Seiten zu ergänzen, wozu er die Hülfe mehrere tüchtiger Glasbläser benutzte, sodass das Werk mancherlei Vorzüge vor dem Original bieten dürfte.

Chemiker Zeitung. Dem unter Mithülfe tüchtiger und bekannter Fachmänner bearbeiteten Werkchen ist das günstigste Prognosticon zu stellen. Ohne jede Weitschweifigkeit behandelt es in durchaus verständiger Weise alle Operationen des Glasblasens, so weit dieselben für den Chemiker und Physiker Interesse haben können. Referent ist überzeugt, dass jeder Anfänger, sobald er auch nur mittelmässige Handfertigkeit besitzt, das Werkchen mit sehr gutem Nutzen beim Selbunterricht verwerthen kann.

Der Sprechsaal. Mit dieser erschöpfenden Behandlung der Aufgabe dürfte nicht allein allen wissenschaftlich arbeitenden Physikern und Chemikern gedient sein, auch der Glasbläser von Fach wird sich mit der lehrhaften Darstellung zu seinem Nutzen befreunden, indem er lesen kann, was jetzt in der Werkstätte nur von Mund zu Ohr geht und nur, wie es die Gelegenheit bietet.

Deutsche Chemikerzeitung. Die Sprache der Bearbeitung ist fliessend, die Abbildungen sind instruktiv, sodass das Werkchen einen äusserst praktischen Leitfaden bildet.

Zeitschrift f. phys. u. chem. Unterricht. Dass eine Kunst nicht aus praktischer Unterweisung, sondern nach einem gedruckten Leitfaden zu erlernen sei, kann für höchst unwahrscheinlich gehalten werden. Schon ein Blick in dies kleine Buch aber zeigt, dass es möglich ist. Die Beschreibungen sind so genau und so deutlich, dass man in vielen Fällen glaubt, den Glasbläser selbst hantiren zu sehen.

Krit. Vierteljahresbericht über berg- und hüttenm. Litter. Das vorliegende kleine Büchlein kann allen denen angelegentlichst empfohlen werden, welche sich in der Kunst des Glasblasens zu unterrichten wünschen. Es ist wohl kaum nöthig, auf die grossen Vortheile aufmerksam zu machen, welche die Beherrschung dieser Kunstfertigkeit für jeden hat, der sich mit chemischen oder physikalischen Untersuchungen beschäftigt. Die Annehmlichkeit, sich jederzeit einfache Apparate selbst anzufertigen, oder werthvolle zerbrochene wieder brauchbar machen zu können, also in gewisser Beziehung unabhängig von Glasbläser und Apparatenhandlung zu sein, dann aber auch die erlangte manuelle Geschicklichkeit, lohnen die zur Erlernung des Glasblasens verwandte Zeit und Mühe reichlich. Man merkt es dem Büchlein an, dass erfahrene Praktiker bei seiner Abfassung zu Rathe gezogen sind.

Metzger & Wittig, Leipzig.

⚒ Schwerspath ⚒

in den feinsten Mahlungen und zu billigsten Preisen offeriren

Utendörffer & Eichel, Auchütte bei Schmalkalden.

Chemische Fabrik List vor Hannover,

E. de Haën,

gegründet 1861

fabricirt technische und pharmaceutische Producte aller Art.

Dr. Theodor Schuchardt

chemische Fabrik

Görlitz.

Garantirt reine Reagentien,

durchaus allen berechtigten Anforderungen entsprechend,

organische und anorganische Präparate.

E. MERCK,

chemische Fabrik, Darmstadt,

liefert chem. reine Säuren, sowohl organische als anorganische, Molybdänsäure, Molybdänsaur. Ammoniak, reine Aetzalkalien, titr. Lösungen.

Reine Reagentien unter Garantie

den Anforderungen entsprechend, denen Dr. Böckmann in seinen „Untersuchungsmethoden", Abth. „Prüfung der Reagentien", Berlin, Springer's Verlag, 3. Aufl., und Dr. C. Krauch in seiner Schrift „Die Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit", 2. Aufl., Springer's Verlag, Ausdruck verliehen haben.

E. Merck's Alkaloide und Glycoside

in vollkommener Reinheit.

Preislisten auf Wunsch gratis zu Diensten.

BRAUNSTEIN-LUNGSPATH

E. Sachsse & Co., Leipzig,
Fabrik garantirt reiner
Aetherischer Oele
und Essenzen.

Verlag der Weidmannschen Buchhandlung in Berlin.

Soeben erschien:

Elektrochemische Analyse von **Edgar F. Smith,** Professor der Chemie an der Univ. zu Philadelphia. Autorisierte deutsche Ausgabe. Nach der zweiten amerikanischen Auflage übersetzt von **Dr. Max Ebeling.** Mit 29 Abbildungen. 8°. (VIII u. 112 S.) In Leinwand geb. Preis 2,50 Mark.

Das kleine Buch von Smith enthält eine Zusammenstellung der besten bisher erprobten Methoden und gestattet ein schnelles Einarbeiten in die elektrochemische Analyse; es setzt dabei nur diejenigen chemischen Kenntnisse voraus, die zur Ausführung analytischer Arbeiten überhaupt notwendig sind.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

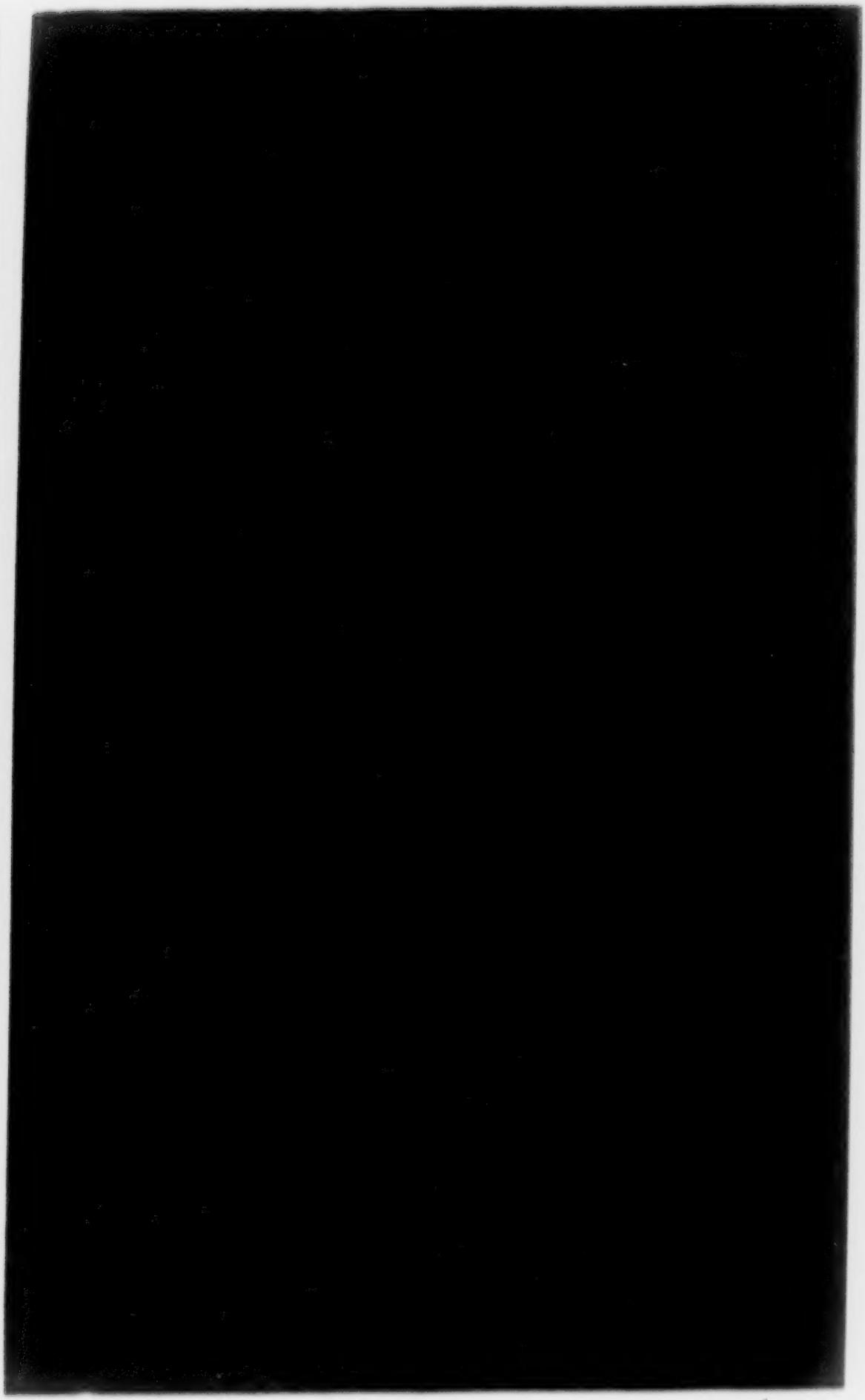
Die
Nahrungsmittel-Gesetzgebung
im Deutschen Reiche
und in den einzelnen Bundesstaaten.

Von
Sanitätsrath Dr. **Arthur Würzburg,**
Bibliothekar im kaiserl. Gesundheitsamte.

XIV und 372 Seiten 4°. 1904. Preis Mark 6.—, geb. Mark 6.75.

Bildet Band I der Bibliothek für Nahrungsmittel-Chemiker.

Vorliegende Zusammenstellung enthält alle für Nahrungsmittel-Chemiker wichtigen Gesetze und Bestimmungen. Uebersichtlich zusammengestellt, klar im Stil und praktisch für den Gebrauch, dürfte das Buch bald keinem mehr entbehrlich werden, der mit der Nahrungsmittel-Chemie irgend zu thun hat.

Mit zwei Beilagen von Johann Ambrosius Barth in Leipzig und einer von Carl Schleicher & Schüll in Düren, Rheinland.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.